

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-183785

(P2001-183785A)

(43) 公開日 平成13年7月6日 (2001.7.6)

(51) Int.Cl.⁷

G 0 3 C 7/38

識別記号

F I

G 0 3 C 7/38

マーク(参考)

2 H 0 1 6

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 56 頁)

(21) 出願番号 特願平11-364720

(22) 出願日 平成11年12月22日 (1999.12.22)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 加藤 勝徳

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 西関 雅人

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 石井 文雄

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

Fターム(参考) 2H016 BE03 BF06 BG02

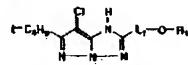
(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

(57) 【要約】 (修正有)

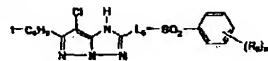
【課題】 色再現性、発色性に優れ、マゼンタ色素画像の光堅牢性が改良されたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供する。

【解決手段】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料の緑感性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層が一般式 (M-1) ~ (M-9) からなるマゼンタカブラーの少なくとも一種を含有する。

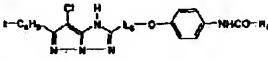
一般式(M-1)



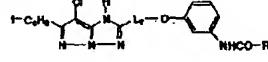
一般式(M-5)



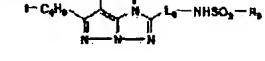
一般式(M-6)



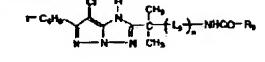
一般式(M-7)



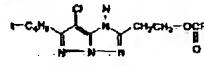
一般式(M-8)



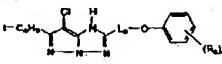
一般式(M-9)



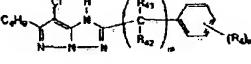
一般式(M-2)



一般式(M-3)



一般式(M-4)

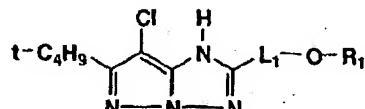


【特許請求の範囲】

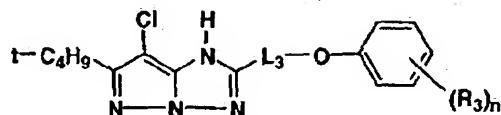
【請求項1】 支持体上に、青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び赤感性ハロゲン化銀乳剤層を含む写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該緑感性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層が下記一般式(M-1)～(M-9)からなる群から選択されるマゼンタカプラーの少なくとも一種を含有する事を特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化1】

一般式(M-1)

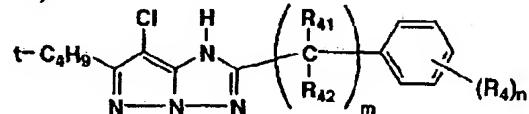


一般式(M-3)



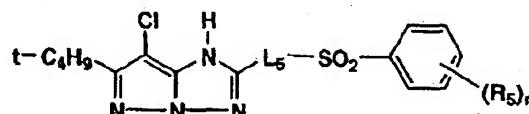
〔式中、L₁はアルキレン基を表し、R₁はアルキル基、アルコキシ基またはアルコキシカルボニル基を表し、nは1～3の整数を表す。nが2以上の時、R₃は同じで

一般式(M-4)



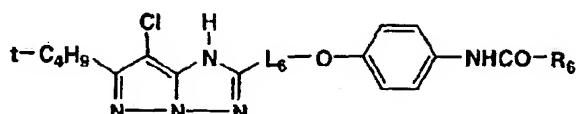
〔式中、R₄は置換基を表し、R₄₁、R₄₂は各々、水素原子またはアルキル基を表す。mは1または2の整数を表し、nは1～3の整数を表し、mまたはnが各々、2

一般式(M-5)



〔式中、L₅はアルキレン基を表し、R₅は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシカルボニル基を表す。nは1～3の整数を表し、nが2以上の時、R

一般式(M-6)

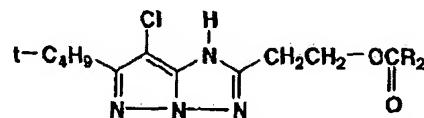


〔式中、L₆はアルキレン基を表し、R₆は無置換のアルキル基、アルコキシカルボニル基で置換されたアルキル基、アルキルスルホニル基で置換されたアルキル基、ア

リールスルホニル基で置換されたアルキル基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を表す。〕

【化2】

一般式(M-2)



〔式中、R₂はアルキル基、アリール基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基を表す。〕

【化3】

あっても異なっていても良い。〕

【化4】

以上の時、R₄₁、R₄₂、R₄は各々、同じであっても異なる時、R₄₁、R₄₂、R₄は各々、同じであっても異

【化5】

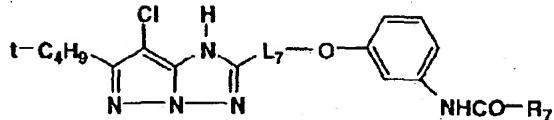
は同じであっても異なる時、R₅は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシカルボニル基を表す。nが2以上の時、R

【化6】

リールスルホニル基で置換されたアルキル基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を表す。〕

【化7】

一般式(M-7)

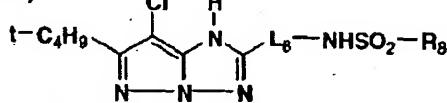


〔式中、L₇はアルキレン基を表し、R₇は無置換のアルキル基、アルコキシカルボニル基で置換されたアルキル基、アルキルスルホニル基で置換されたアルキル基、ア

リールスルホニル基で置換されたアルキル基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を表す。〕

【化8】

一般式(M-8)

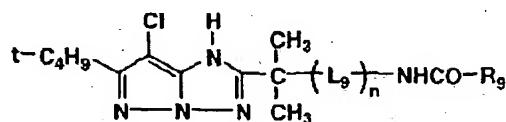


〔式中、L₈はアルキレン基を表し、R₈は無置換のアルキル基または4位にアルコキシ基或いはアルキル基で置

換されたフェニル基を表す。〕

【化9】

一般式(M-9)



〔式中、L₉はアルキレン基を表し、R₉はアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基を表し、nは0または1の整数を表す。〕

学会・昭和60年度年次大会講演要旨集、108~110頁に記載されている如く、ピラゾロンマゼンタカプラーより形成される色素は好ましくない副吸収があり、その改良が望まれている。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はマゼンタカプラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に関し、更に詳しくはピラゾロアゾール系マゼンタカプラーを含有することによって、色再現性及び発色性が優れ、更に、熱や光に対して安定な色素画像が得られるハロゲン化銀カラー写真感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】ハロゲン化銀カラー写真感光材料（以下、単に感光材料ともいう）において、一般に用いられるカプラーとしては、開鎖ケトメチレン系化合物からなるイエローカプラー、ピラゾロン系化合物、ピラゾロアゾール系化合物からなるマゼンタカプラー、フェノール系化合物、ナフトール系化合物からなるシアンカプラー等が知られている。従来より、5-ピラゾロン化合物がマゼンタカプラーとしてよく使用されている。

【0003】公知のピラゾロンマゼンタカプラーとしては、米国特許第2,600,788号、同第3,519,429号、特開昭49-111631号、同57-35858号等に記載されている。しかし、ザ・セオリーオブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス (The Theory of the Photographic Process), マクミラン社, 4版 (1977), 356~358頁、ファインケミカル、シー・エム・シー社刊, 14卷, 8号, 38~41頁、日本写真

【0004】先の文献にも記載されている如く、ピラゾロアゾール系マゼンタカプラーより形成される色素には副吸収がない。このカプラーが良好なカプラーであることは、先の文献にも米国特許第3,725,067号、同第3,758,309号、同第3,810,761号等に記載されている。

【0005】しかしながら、これらのカプラーから形成されるアゾメチレン色素の光に対する堅牢性は著しく低く、カラー写真感光材料、特にプリント系カラー写真感光材料の性能を著しく損なうものであった。

【0006】従来から光に対する堅牢性を改良するための研究が行われてきた。例えば特開昭59-125732号、同61-282845号、同61-292639号、同61-279855号にはピラゾロアゾール系マゼンタカプラーに、フェノール系化合物またはフェニルエーテル化合物を併用する技術が、特開昭61-72246号、同62-208048号、同62-157031号、同63-163351号にはアミン系化合物を併用する技術が開示されている。

【0007】更に特開昭63-24256号には、アルキルオキシフェニルオキシ基を有するピラゾロアゾール系マゼンタカプラーが提案されている。

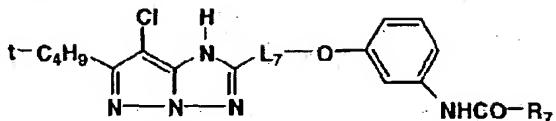
【0008】しかし、上記技術においても、マゼンタ色素画像の光に対する堅牢性は不充分であり、その改良が強く望まれていた。

【0009】

基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を表す。

【0024】

一般式(M-7)



【0025】式中、L₇はアルキレン基を表し、R₇は無置換のアルキル基、アルコキシカルボニル基で置換されたアルキル基、アルキルスルホニル基で置換されたアルキル基、アリールスルホニル基で置換されたアルキ

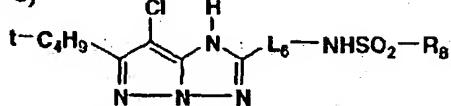
【化16】

基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を表す。

【0026】

【化17】

一般式(M-8)

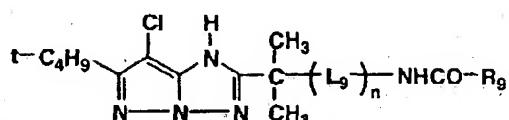


【0027】式中、L₈はアルキレン基を表し、R₈は無置換のアルキル基または4位にアルコキシ基或いはアルキル基で置換されたフェニル基を表す。

【0028】

【化18】

一般式(M-9)



【0029】式中、L₉はアルキレン基を表し、R₉はアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基を表し、nは0または1の整数を表す。

チレン基、1, 3-プロピレン基、1, 4-ブチレン基、1, 2-ブロピレン基、1, 1-トリデシレン基等が挙げられる。

【0030】以下、本発明を詳細に説明する。本発明においては、支持体上に、青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び赤感性ハロゲン化銀乳剤層を含む写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該緑感性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層が、上記記載の一般式(M-1)～(M-9)からなる群から選択されるマゼンタカプラーの少なくとも一種を含有させることにより、色再現性、発色性に優れ、しかもマゼンタ色素画像の光堅牢性が著しく改良されたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供できるようになった。

【0031】一般式(M-1)で表されるマゼンタカプラーについて説明する。

【0032】

【化19】

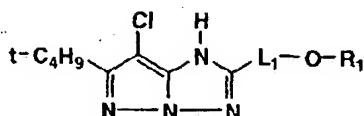
【0034】一般式(M-1)において、R₁で表されるアルキル基としては、炭素原子数1～20の直鎖または分岐のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、neo-ペンチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ペンタデシル基等)を表し、置換基としてはアリール基(例えばフェニル基等)、アルコキシ基(例えばエトキシ基、エトキシエトキシ基、ドデシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ基等)、アシルオキシ基(例えばアセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、アルキルスルホニル基またはアリールスルホニル基(例えばメチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシリスルホニル基、2-エチルヘキシリスルホニル基、ドデシルスルホニル基、フェニルスルホニル基等)が挙げられる。これらの置換基で好ましくは、アリール基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基であり、特に好ましくはアルコキシ基である。

【0033】一般式(M-1)において、L₁で表されるアルキレン基としては炭素原子数1～20のアルキレン基が好ましく、例えば、1-メチレン基、1, 2-エ

チレン基等が挙げられる。

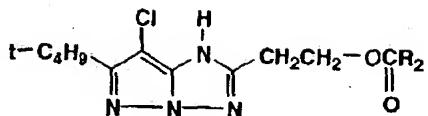
【0035】一般式(M-2)で表されるマゼンタカプラーについて説明する。

一般式(M-1)



【0036】

【化20】
一般式(M-2)



【0037】一般式(M-2)において、R₂で表されるアルキル基としては、炭素原子数4～30のアルキル基であり、好ましくは、tert-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。

【0038】R₂で表されるアリール基としては、例えば、フェニル基が挙げられる。R₂で表されるアルキルアミノ基としては、例えば、炭素原子数4～30のアルキルアミノ基が挙げられ、中でも、ジエチルアミノ基、ブチルアミノ基、オクチルアミノ基、ドデシルアミノ基、モルホリル基、ビペラジル基等が好ましい置換基として挙げられる。

【0039】R₂で表されるアリールアミノ基としては、例えば、フェニルアミノ基が挙げられる。

【0040】更に、これらの各基は、置換基を有してもよく、置換基としては、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、(t)ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデシル基等）、アルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基等）、アルキニル基（例えば、プロパルギル基等）、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基等）、複素環基（例えば、ピリジル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、フリル基、ピロリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、セレナゾリル基、スルホラニル基、ピペリジニル基、ピラゾリル基、テトラゾリル基等）、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等）、アルコキシカルボニル基（例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等）、スルホンアミド基（例えば、メチルスルホニルアミノ基、エチルスルホニルアミノ基、ブチルスルホニルアミノ基、ヘキシルスルホニルアミノ基、シクロヘキシルスルホニルアミノ基、オクチルスルホニルアミノ基、ドデシルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基等）、スルファモイル基（例えば、アミノスルホニ

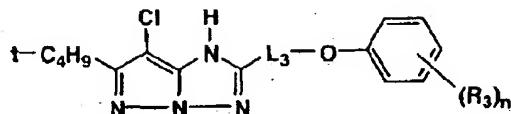
ル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等）、ウレオド基（例えば、メチルウレオド基、エチルウレオド基、ベンチルウレオド基、シクロヘキシルウレオド基、オクチルウレオド基、ドデシルウレオド基、フェニルウレオド基、ナフチルウレオド基、2-ピリジルアミノウレオド基等）、アシル基（例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ベンチルカルボニル基、シクロヘキシカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシカルボニル基、ドデシカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ビリジカルボニル基等）、アシルオキシ基（例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等）、カルバモイル基（例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ベンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、2-エチルヘキシカルボニル基、ドデシカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等）、アシラミノ基（例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ベンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシカルボニルアミノ基、2-エチルヘキシカルボニルアミノ基、オクチルカルボニルアミノ基、ドデシカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等）、アルキルスルホニル基またはアリールスルホニル基（例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシスルホニル基、2-エチルヘキシスルホニル基、ドデシスルホニル基、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジスルホニル基等）、アミノ基（例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等）、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基等が挙げられ、これらの基は、更に上記の置換基によって置換されていてよい。

【0041】これら置換基のなかで、好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリール基、スルホンアミド基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシラミノ基等が挙げ

られる。

【0042】一般式(M-3)で表されるマゼンタカプラーについて説明する。

一般式(M-3)



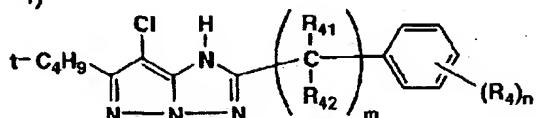
【0044】一般式(M-3)に於いて、L₃で表されるアルキレン基としては、炭素原子数1～20のアルキレン基で好ましくは1, 1-メチレン基、1, 2-エチレン基、1, 3-プロピレン基、1, 4-ブチレン基、1, 2-プロピレン基、1, 1-トリデシレン基等が挙げられる。

【0045】一般式(M-3)において、R₃で表されるアルキル基としては、炭素原子数1～20の直鎖または分岐のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、n-ブロピル基、i-ブロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、neo-ペンチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ペントデシル基等)が挙げられる。

【0046】一般式(M-3)において、R₃で表されるアルコキシ基としては、炭素原子数1～20の直鎖または分岐のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-ブロポキシ基、i-ブロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、sec-ペンチルオキシ基、tert-ペンチルオキシ基、neo-ペンチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基、ペントデシルオキシ基等)が挙げられる。

【0047】一般式(M-3)においてR₃で表されるアルコキシカルボニル基としては、炭素原子数1～20

一般式(M-4)



【0052】一般式(M-4)において、R₄₁、R₄₂で各々表されるアルキル基としては、炭素原子数1から20の直鎖または分岐のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、n-ブロピル基、i-ブロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、neo-ペンチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ペントデシル基等)が挙げられる。

【0053】一般式(M-4)において、R₄₁、R₄₂で各々表される基としては、好ましくは水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基である。

【0054】一般式(M-4)において、R₄で表され

【0043】

【化21】

の直鎖または分岐のアルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-ブロポキシカルボニル基、i-ブロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、sec-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、n-ペンチルオキシカルボニル基、sec-ペンチルオキシカルボニル基、tert-ペンチルオキシカルボニル基、neo-ペンチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、デシルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基、ペントデシルオキシカルボニル基等)が挙げられる。

【0048】上記のR₃で表される基の置換基としては、上記記載の一般式(M-2)に記載の置換基として挙げられている基と同様な基を用いることが出来る。

【0049】これら置換基のなかで、好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基が挙げられ、特に好ましい形態はアルコキシ基で置換されているアルキル基等が挙げられる。nは1～3の整数を表す。nが2以上の時、R₃は同じであっても異なっていても良い。

【0050】一般式(M-4)で表されるマゼンタカプラーについて説明する。

【0051】

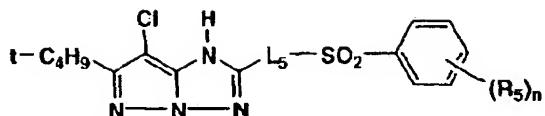
【化22】

る置換基としては、上記記載の一般式(M-2)に記載の置換基として挙げられている基と同様な基を用いることが出来る。これら置換基のなかで、好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルコキシカルボニル基等が挙げられ、特に好ましい基としてはアシルアミノ基、スルホンアミド基が挙げられる。mは1または2の整数を表し、nは1～3の整数を表し、mまたはnが各々、2以上の時、R₄₁、R₄₂、R₄は各々、同じであっても異なっていても良い。

【0055】一般式(M-5)で表されるマゼンタカプラーについて説明する。

〔0056〕

一般式(M-5)



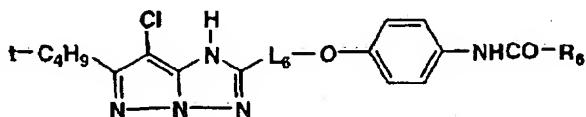
【0057】一般式 (M-5)において、L₅で表されるアルキレン基としては、炭素原子数1～20のアルキレン基であるが、好ましくは1, 1-メチレン基、1, 2-エチレン基、1, 3-プロピレン基、1, 4-ブチレン基、1, 2-ブロピレン基、1, 1-トリデシレン基等が挙げられる。

【0058】 R_5 で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

【0059】R₅で表されるアルキル基としては、炭素原子数1から20の直鎖または分岐のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、neo-ペンチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ペンタデシル基等が挙げられる。

【0060】R₅で表されるアルコキシカルボニル基としては、炭素原子数1～20の直鎖または分岐のアルコキシカルボニル基、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、

一般式(M-6)



【0065】一般式 (M-6) において、 L_6 で表されるアルキレン基としては、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキレン基が好ましく、具体的には、1, 1-メチレン基、1, 2-エチレン基、1, 3-プロピレン基、1, 4-ブチレン基、1, 2-ブロピレン基、1, 1-トリデシレン基等が挙げられる。

【0066】一般式 (M-6)において、R₆で表される無置換のアルキル基としては、炭素原子数1から20の直鎖または分岐のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、neo-ペンチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ペンタデシル基等）が挙げられる。

【0067】R₆で表されるアルコキシカルボニル基で置換されたアルキル基としては、例えばメトキシカルボニルエチル基、エトキシカルボニルエチル基、n-ブロホキシカルボニルメチル基、i-ブロホキシカルボニル

【化23】

sec-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、n-ベンチルオキシカルボニル基、sec-ベンチルオキシカルボニル基、tert-ベンチルオキシカルボニル基、neo-ベンチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、デシルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基、ペンタデシルオキシカルボニル基等が挙げられる。

【0061】上記記載のR₅で表される基の置換基としては、上記記載の一般式(M-2)に記載の置換基として挙げられている基と同様な基を用いることが出来る。

【0062】これら置換基のなかで、好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基が挙げられ、特に好ましい形態はアルコキシ基で置換されているアルキル基等が挙げられる。nは1～3の整数を表す。nが2以上の時、R₅は同じであっても異なっていても良い。

【0063】一般式(M-6)で表されるマゼンタカプラーについて説明する。

(10064)

【化24】

エチル基、n-ブロキシカルボニルメチル基、sec-ブロキシカルボニルプロピル基、ドデシルオキシカルボニルメチル基、テトラデシルオキシカルボニルエチル基、ヘキサデシルオキシカルボニルエチル基等が挙げられる。

【0068】R₆で表されるアルキルスルホニル基で置換されたアルキル基としては、例えばドデシルスルホニルメチル基、ドデシルスルホニルエチル基、ドデシルスルホニルプロピル基、エチルスルホニルドデシル基、プロピルスルホニルテトラデシル基、ヘキサデシルスルホニルプロピル基等が挙げられる。

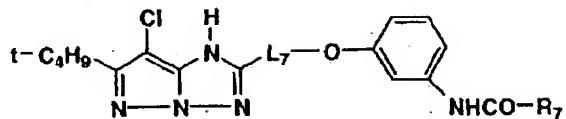
【0069】R₆で表されるアリールスルホニル基で置換されたアルキル基としては、例えばフェニルスルホニルドデシル基、p-クロロフェニルスルホニルテトラデシル基、p-(tert-ブチルフェニル)スルホニルドデシル基、m-クロロフェニルスルホニルトリデシル基、m-メチルフェニルスルホニルドデシル基等が挙げられる。

【0070】 R_6 で表されるアルコキシ基としては、炭素原子数1～20の直鎖または分岐のアルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、 $s\ ec$ -ブトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基、 n -ペンチルオキシ基、 $s\ ec$ -ペンチルオキシ基、 $tert$ -ペンチルオキシ基、 n - eo -ペンチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基、ペンタデシルオキシ基等）が挙げられる。

【0071】 R_6 で表されるアリールオキシ基としては置換または無置換フェノキシ基等が挙げられる。

【0072】また、 R_6 で表される基の中で、上記の無置換のアルキル基以外は、更に他の置換基によって置換

一般式(M-7)



【0076】一般式(M-7)において、 L_7 で表されるアルキレン基としては、炭素原子数1～20のアルキレン基が挙げられ、例えば、1, 1-メチレン基、1, 2-エチレン基、1, 3-プロピレン基、1, 4-ブチレン基、1, 2-プロピレン基、1, 1-トリデシレン基等が好ましく用いられる。

【0077】 R_7 で表される無置換のアルキル基としては炭素原子数1から20の直鎖または分岐のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -ブロピル基、 n -ブチル基、 $s\ ec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、 $s\ ec$ -ペンチル基、 $tert$ -ペンチル基、 n - eo -ペンチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ペンタデシル基等）等が挙げられる。

【0078】 R_7 で表されるアルコキカルボニル基で置換されたアルキル基としては、例えばメトキカルボニルエチル基、エトキカルボニルエチル基、 n -プロポキカルボニルメチル基、 i -ブロポキカルボニルメチル基、 n -ブトキカルボニルメチル基、 $s\ ec$ -ブトキカルボニルプロピル基、ドデシルオキカルボニルメチル基、テトラデシルオキカルボニルエチル基、ヘキサデシルオキカルボニルエチル基等が挙げられる。

【0079】 R_7 で表されるアルキルスルホニル基で置換されたアルキル基としては、例えばドデシルスルホニルメチル基、ドデシルスルホニルエチル基、ドデシルスルホニルプロピル基、エチルスルホニルドデシル基、ブロピルスルホニルテトラデシル基、ヘキサデシルスルホニルプロピル基等が挙げられる。

【0080】 R_7 で表されるアリールスルホニル基で置換されたアルキル基としては、例えばフェニルスルホニ

されていても良く、置換基としては、上記記載の一般式(M-2)に記載の置換基として挙げられている基と同様な基が挙げられる。

【0073】これら置換基のなかで、好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基が挙げられ、特に好ましい形態はアルコキシ基で置換されているアルキル基等が挙げられる。

【0074】一般式(M-7)で表されるマゼンタカプラーについて説明する。

【0075】

【化25】

ルドデシル基p-クロロフェニルスルホニルテトラデシル基、p-($tert$ -ブチルフェニル)スルホニルドデシル基、m-クロロフェニルスルホニルトリデシル基、m-メチルフェニルスルホニルドデシル基等が挙げられる。

【0081】 R_7 で表されるアルコキシ基としては、炭素原子数1～20の直鎖または分岐のアルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -ブロポキシ基、 n -ブトキシ基、 $s\ ec$ -ブトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基、 n -ペンチルオキシ基、 $s\ ec$ -ペンチルオキシ基、 $tert$ -ペンチルオキシ基、 n - eo -ペンチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基、ペンタデシルオキシ基等）が挙げられる。

【0082】 R_7 で表されるアリールオキシ基としては置換または無置換フェノキシ基等が挙げられる。

【0083】また、 R_7 で表される基の中で、上記の無置換のアルキル基以外は、更に他の置換基によって置換されていても良く、置換基としては、上記記載の一般式(M-2)に記載の置換基として挙げられている基と同様な基が挙げられる。

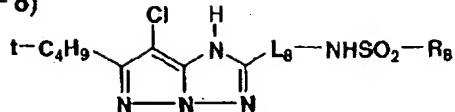
【0084】これら置換基のなかで、好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基が挙げられ、特に好ましい形態はアルコキシ基で置換されているアルキル基等が挙げられる。

【0085】一般式(M-8)で表されるマゼンタカプラーについて説明する。

【0086】

【化26】

一般式(M-8)

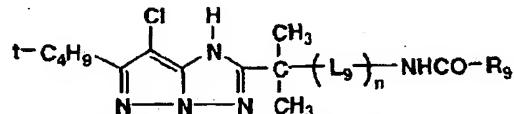


【0087】一般式(M-8)において、L₈で表されるアルキレン基としては、炭素原子数1～20のアルキレン基が挙げられるが、好ましくは1, 1-メチレン基、1, 2-エチレン基、1, 3-プロピレン基、1, 4-ブチレン基、1, 2-プロピレン基、1, 1-トリデシレン基等が挙げられる。

【0088】一般式(M-8)において、R₈で表される無置換のアルキル基としては炭素原子数1から20の直鎖または分岐のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、ne o-ペンチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ペンタデシル基等）が挙げられる。

【0089】R₈で表される4位にアルキル基で置換されたフェニル基としては炭素原子数1から20の直鎖または分岐のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基等）が挙げられる。

一般式(M-9)



【0093】一般式(M-9)において、L₉で表されるアルキレン基としては、炭素原子数1～20のアルキレン基であるが、好ましくは1, 1-メチレン基、1, 2-エチレン基等が挙げられる。

【0094】一般式(M-9)において、R₉で表されるアルキル基としては、炭素原子数1から20の直鎖または分岐のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、ne o-ペンチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ペンタデシル基等）が挙げられる。

【0095】R₉で表されるアリール基としては、フェニル基が挙げられる。R₉で表されるアルコキシ基としては、炭素原子数1～20の直鎖または分岐のアルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、sec-ペンチルオキシ基、tert-ペンチルオキシ基、ne o-ペンチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基、ペンタデシルオキシ基等）が挙げられる。

【0096】R₉で表されるアルキルアミノ基として

-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、ne o-ペニチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ペンタデシル基等）で置換されたフェニル基が挙げられる。

【0090】R₈で表される4位にアルコキシ基で置換されたフェニル基としては炭素原子数1～20の直鎖または分岐のアルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、sec-ペンチルオキシ基、tert-ペンチルオキシ基、ne o-ペンチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基、ペンタデシルオキシ基等）で置換されたフェニル基が挙げられる。

【0091】一般式(M-9)で表されるマゼンタカプラーについて説明する。

【0092】

【化27】

は、炭素原子数1から20の直鎖または分岐のアルキルアミノ基（例えばメチルアミノ基、エチルアミノ基、n-プロピルアミノ基、i-プロピルアミノ基、n-ブチルアミノ基、sec-ブチルアミノ基、tert-ブチルアミノ基、n-ペンチルアミノ基、sec-ペンチルアミノ基、tert-ペンチルアミノ基、ne o-ペンチルアミノ基、オクチルアミノ基、デシルアミノ基、ドデシルアミノ基、ペンタデシルアミノ基等）が挙げられる。

【0097】R₉で表されるアリールアミノ基としてはフェニルアミノ基が挙げられる。上記記載の各々、R₉で表される基は置換基を有していてもよく、置換基としては、上記記載の一般式(M-2)に記載の置換基として挙げられている基と同様な基を用いることが出来る。

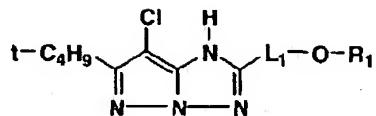
【0098】これら置換基のなかで、好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基が挙げられ、特に好ましい形態はアルコキシ基で置換されているアルキル基が挙げられる。nは0または1の整数を表す。

【0099】本発明においては、良好な色再現性、高い発色性及びマゼンタ色素画像の光堅牢性向上の観点から、一般式(M-3)～(M-9)で表されるマゼンタカプラーが好ましく、更に好ましくは、一般式(M-

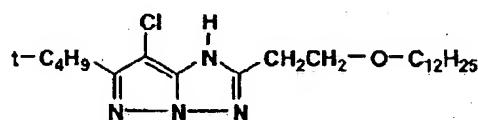
3)、(M-5)、(M-6)、(M-7)及び(M-8)で表されるマゼンタカプラーであり、特に好ましく用いられるのは、一般式(M-5)、(M-8)で表されるマゼンタカプラーである。

【0100】以下に本発明に係る一般式(M-1)～

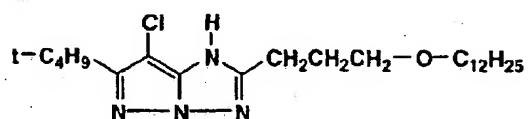
(M-1)



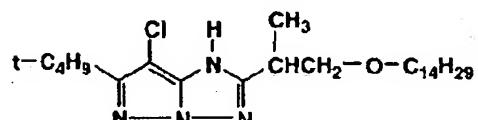
(M-1-1)



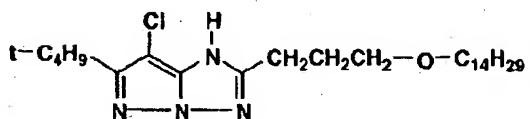
(M-1-2)



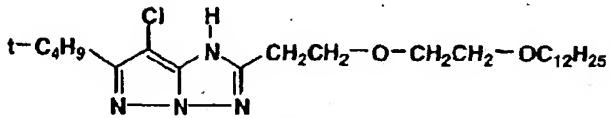
(M-1-3)



(M-1-4)



(M-1-5)



【0102】

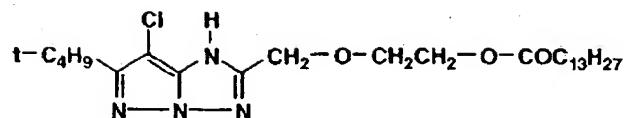
(M-9)で表されるマゼンタカプラーの代表的具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0101】

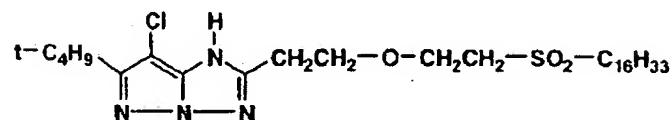
【化28】

【化29】

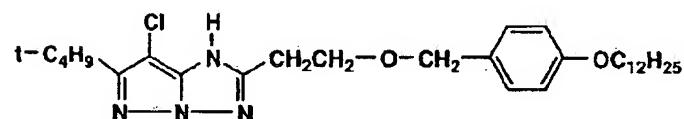
(M-1-6)



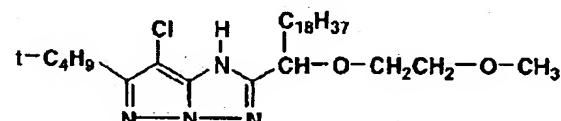
(M-1-7)



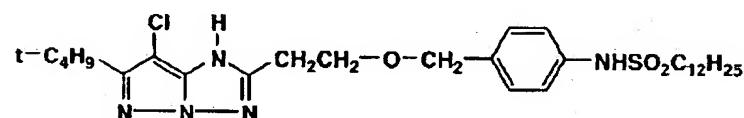
(M-1-8)



(M-1-9)



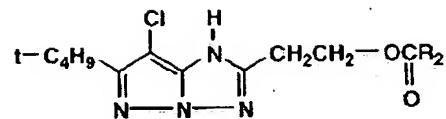
(M-1-10)



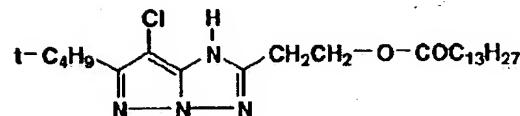
[0103]

【化30】

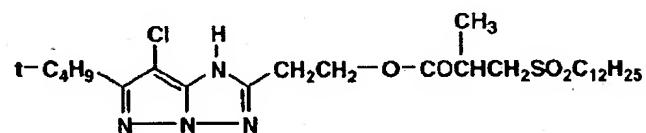
(M-2)



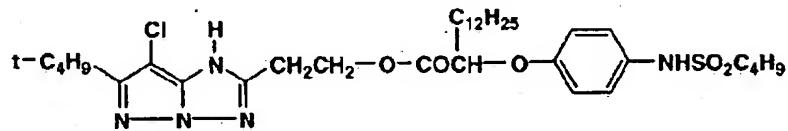
(M-2-1)



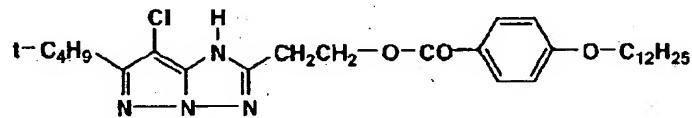
(M-2-2)



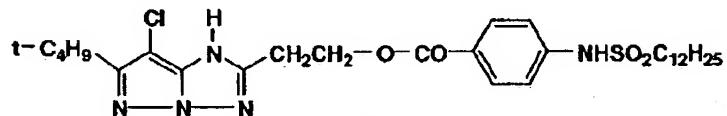
(M-2-3)



(M-2-4)



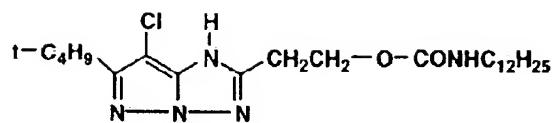
(M-2-5)



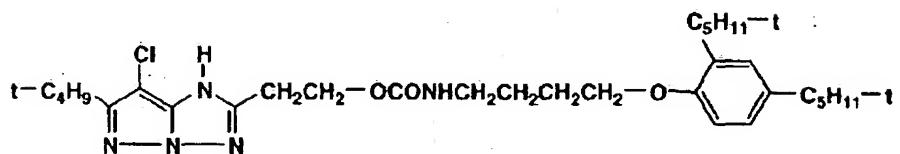
【0104】

【化31】

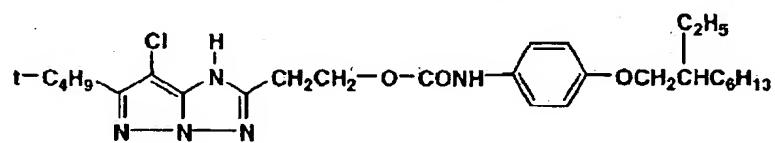
(M-2-6)



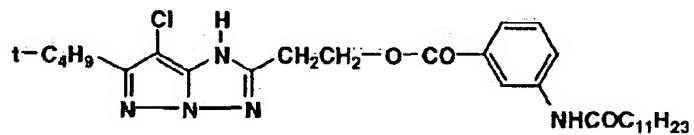
(M-2-7)



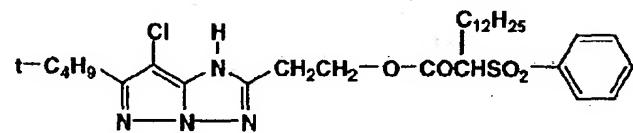
(M-2-8)



(M-2-9)



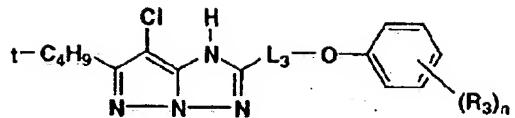
(M-2-10)



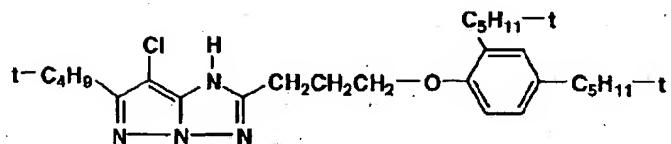
【0105】

【化32】

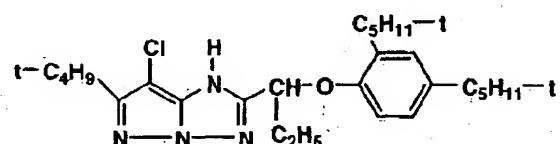
(M-3)



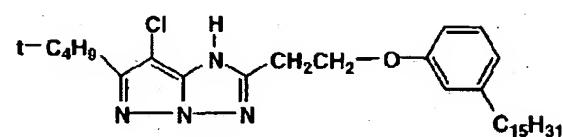
(M-3-1)



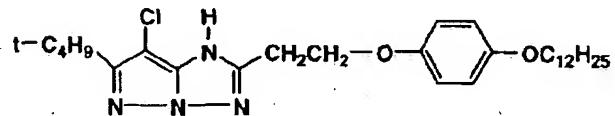
(M-3-2)



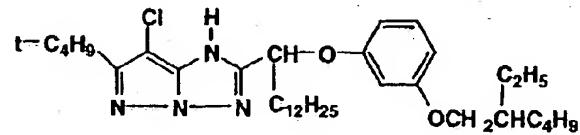
(M-3-3)



(M-3-4)



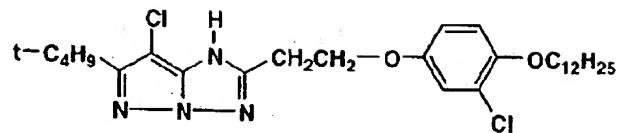
(M-3-5)



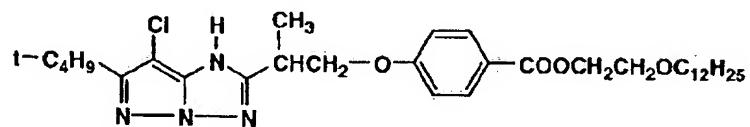
【0106】

【化33】

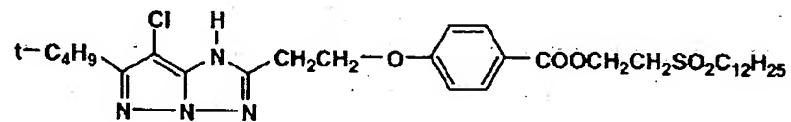
(M-3-6)



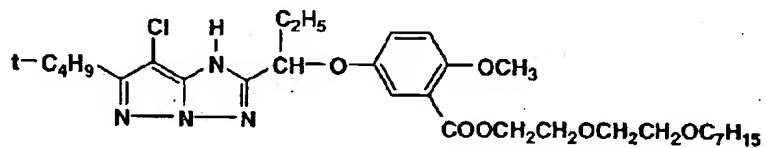
(M-3-7)



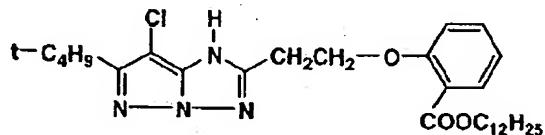
(M-3-8)



(M-3-9)



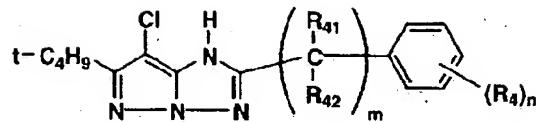
(M-3-10)



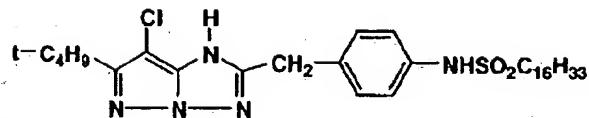
【0107】

【化34】

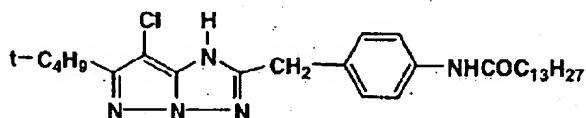
(M-4)



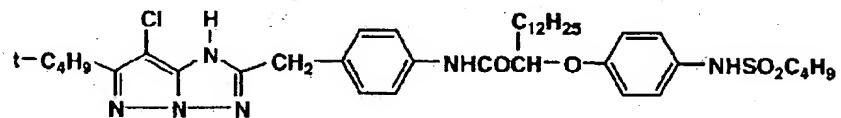
(M-4-1)



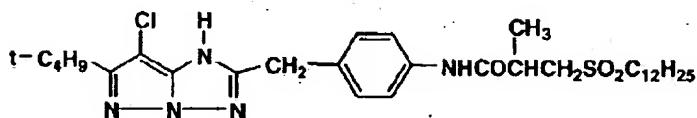
(M-4-2)



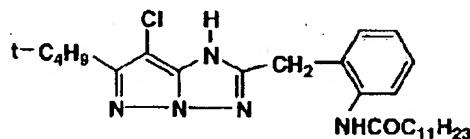
(M-4-3)



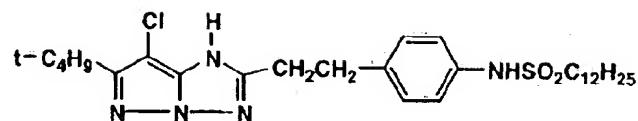
(M-4-4)



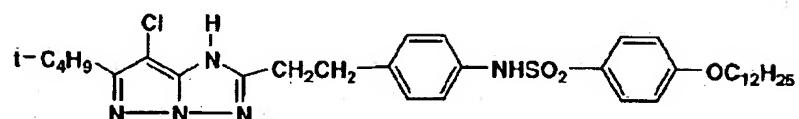
(M-4-5)



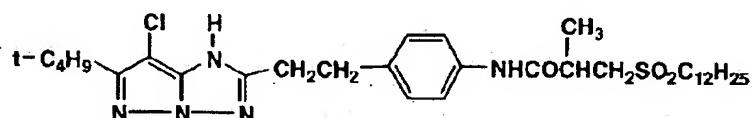
(M-4-6)



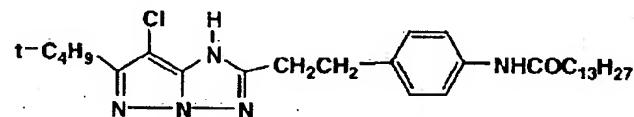
(M-4-7)



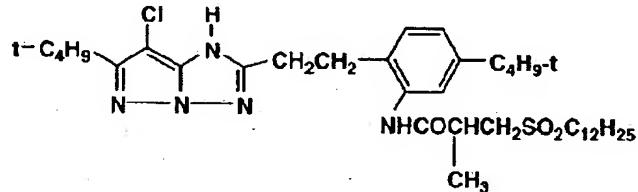
(M-4-8)



(M-4-9)



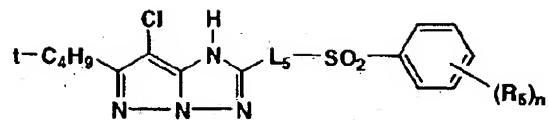
(M-4-10)



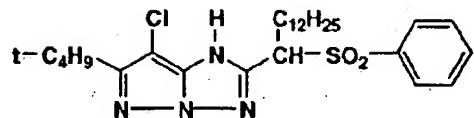
【0109】

【化36】

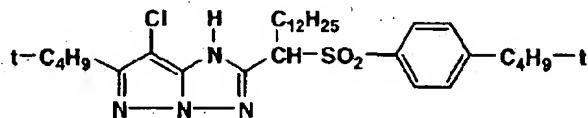
(M-5)



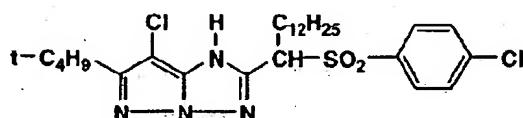
(M-5-1)



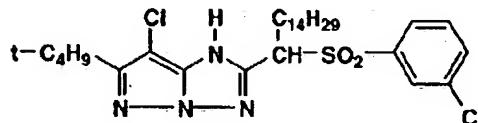
(M-5-2)



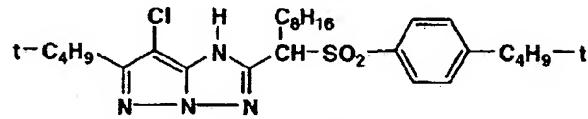
(M-5-3)



(M-5-4)



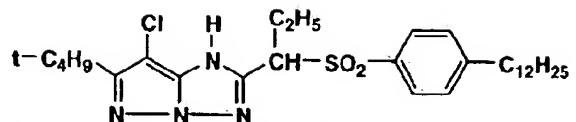
(M-5-5)



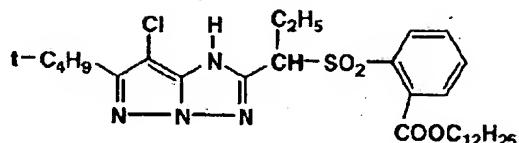
[0110]

【化37】

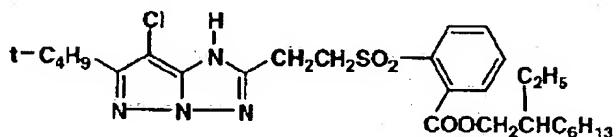
(M-5-6)



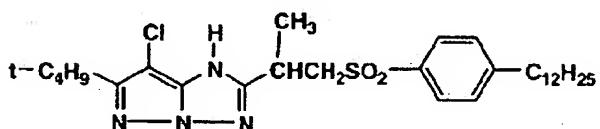
(M-5-7)



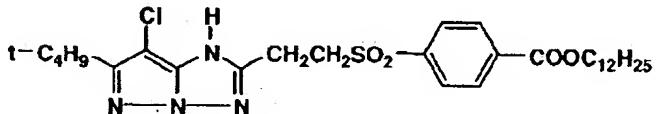
(M-5-8)



(M-5-9)



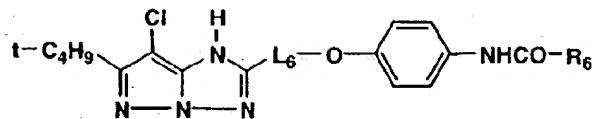
(M-5-10)



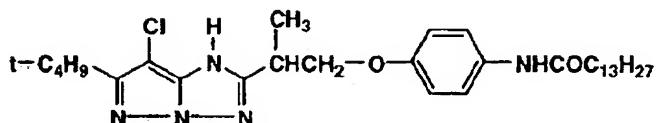
[0111]

【化38】

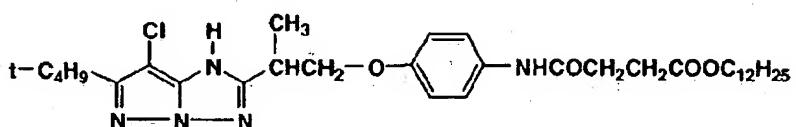
(M-6)



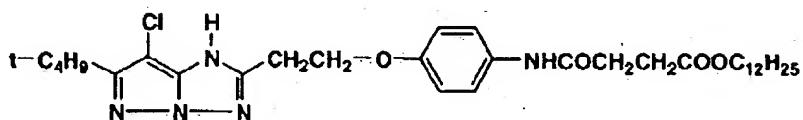
(M-6-1)



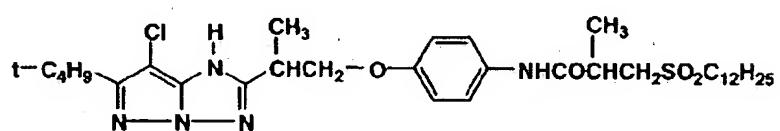
(M-6-2)



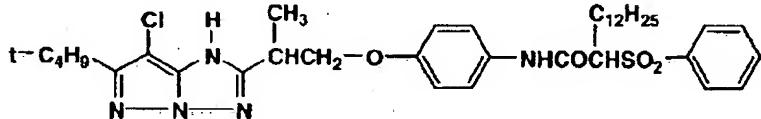
(M-6-3)



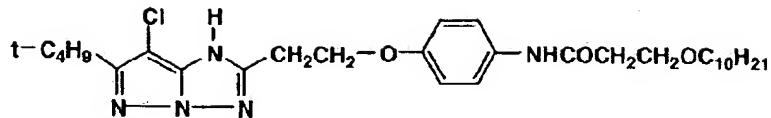
(M-6-4)



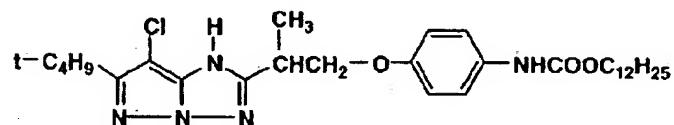
(M-6-5)



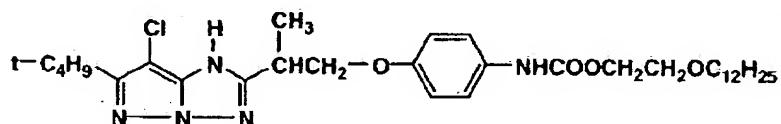
(M-6-6)



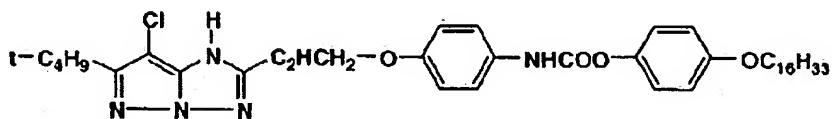
(M-6-7)



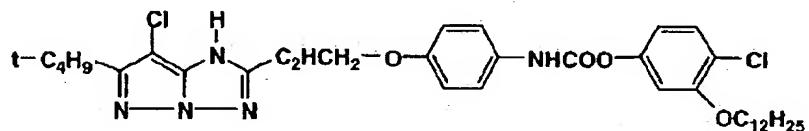
(M-6-8)



(M-6-9)



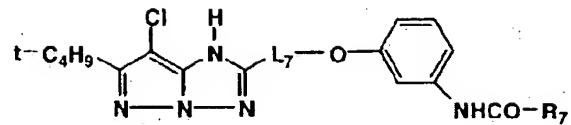
(M-6-10)



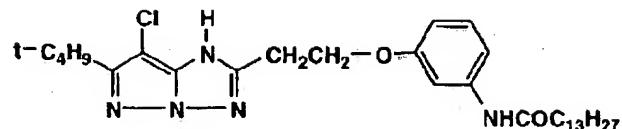
【0113】

【化40】

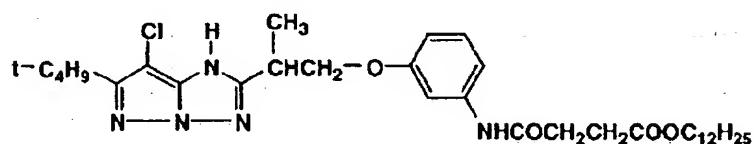
(M-7)



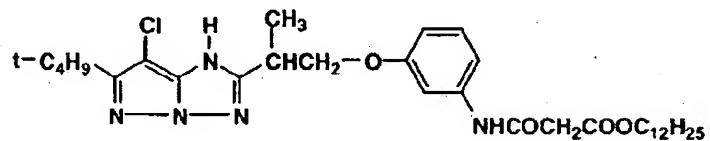
(M-7-1)



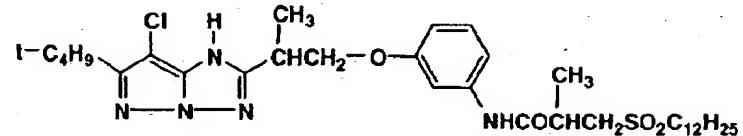
(M-7-2)



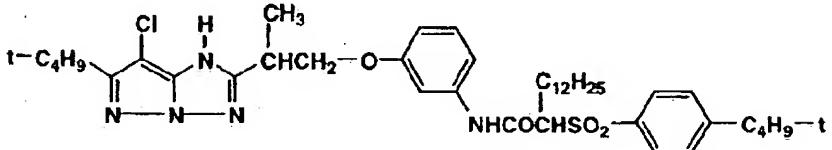
(M-7-3)



(M-7-4)



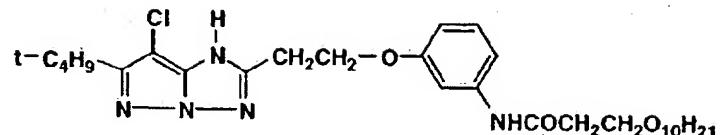
(M-7-5)



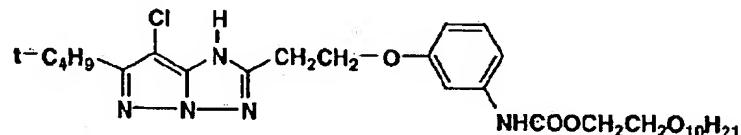
[0114]

[化41]

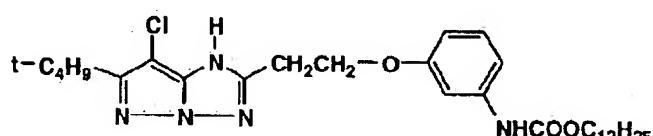
(M-7-6)



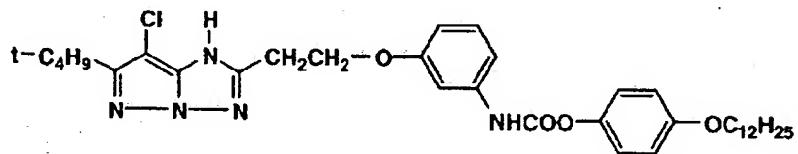
(M-7-7)



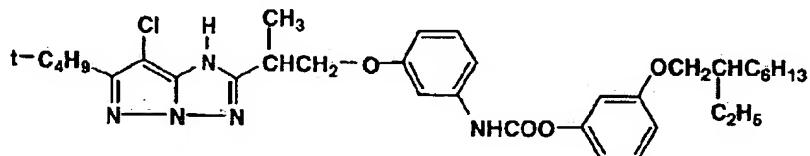
(M-7-8)



(M-7-9)



(M-7-10)

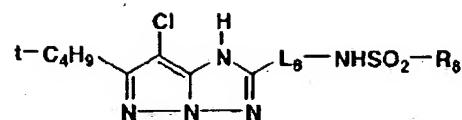


【0115】

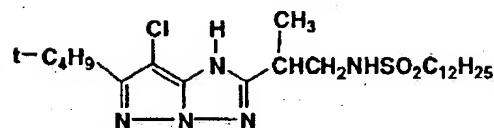
【化42】

(25) 01-183785 (P2001-18058)

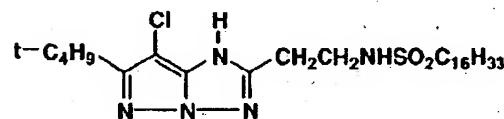
(M-8)



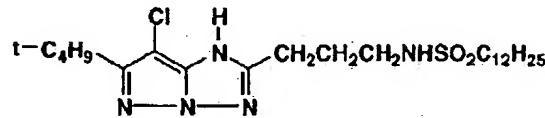
(M-8-1)



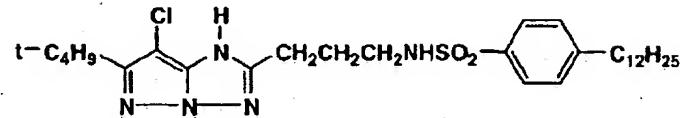
(M-8-2)



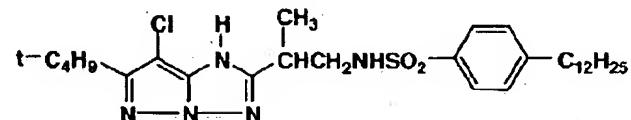
(M-8-3)



(M-8-4)



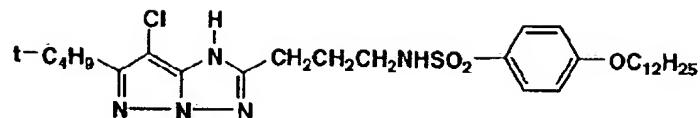
(M-8-5)



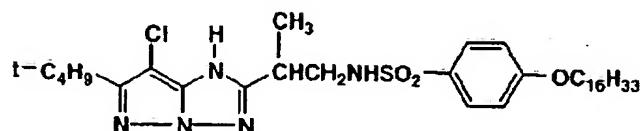
[0116]

【化43】

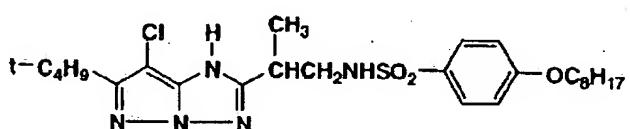
(M-8-6)



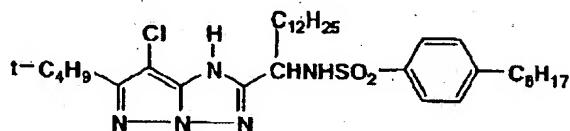
(M-8-7)



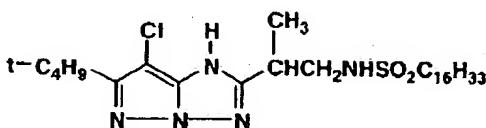
(M-8-8)



(M-8-9)



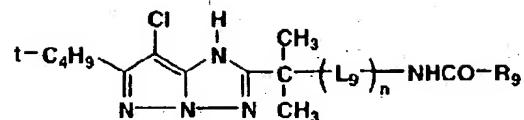
(M-8-10)



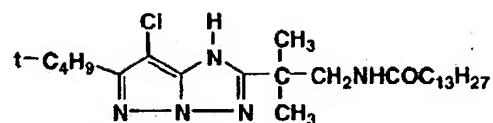
[0117]

[化44]

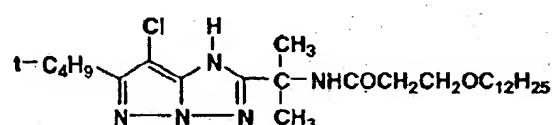
(M-9)



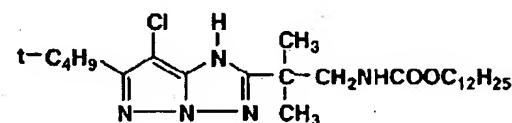
(M-9-1)



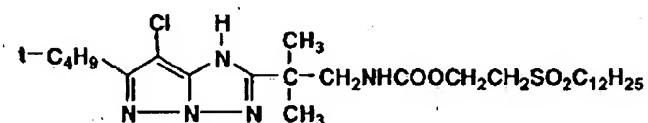
(M-9-2)



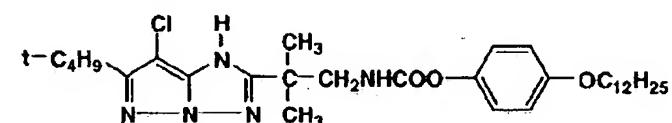
(M-9-3)



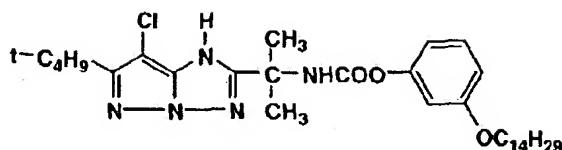
(M-9-4)



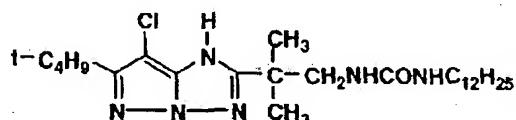
(M-9-5)



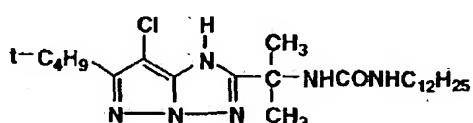
(M-9-6)



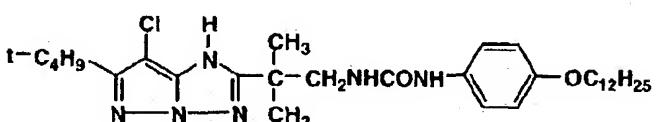
(M-9-7)



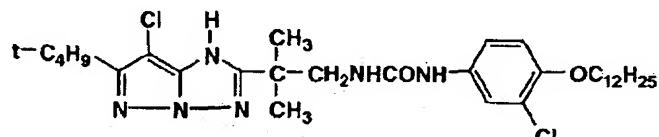
(M-9-8)



(M-9-9)



(M-9-10)



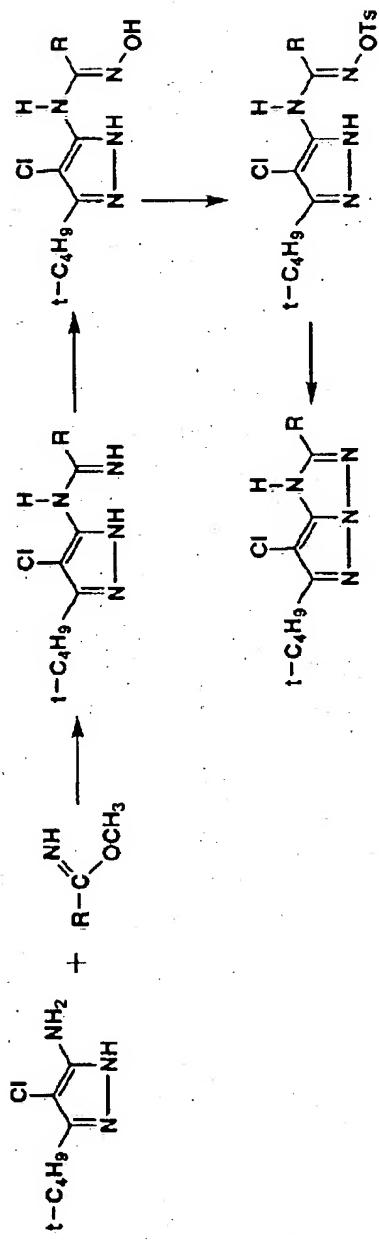
【0119】本発明の前記一般式 (M-1) ~ (M-9) で表されるマゼンタカプラーは、ジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイアティ (Journal of the Chemical Society), パーキン (Perkin) I (1977), 2047~2052、米国特許第3,725,067号、特開昭59-99437号、同58-42045号、同59-162548号、同59-171956号、同60-33552号、同60-43659号、同60-172982号、同60-190779号、同61-189539号、同61-241754号、同63-163351号、同62-157031号、Syntheses, 1981年40頁、同1984年122頁、同1984年894頁、特開昭49-53574号、英國特許第1,410,846号、新実験化学講座14-III巻、1585~1594頁 (1977)、丸善刊、Helv. Chem. Acta., 36巻、75頁 (1953)、J. Am. Chem. Soc., 72巻、2762頁

(1950)、Org. Synth., II巻、395頁 (1943) 等を参考にして、当業者ならば容易に合成することができる。

【0120】以下に本発明に係るマゼンタカプラーの代表的合成ルートを示す。

【0121】

【化46】



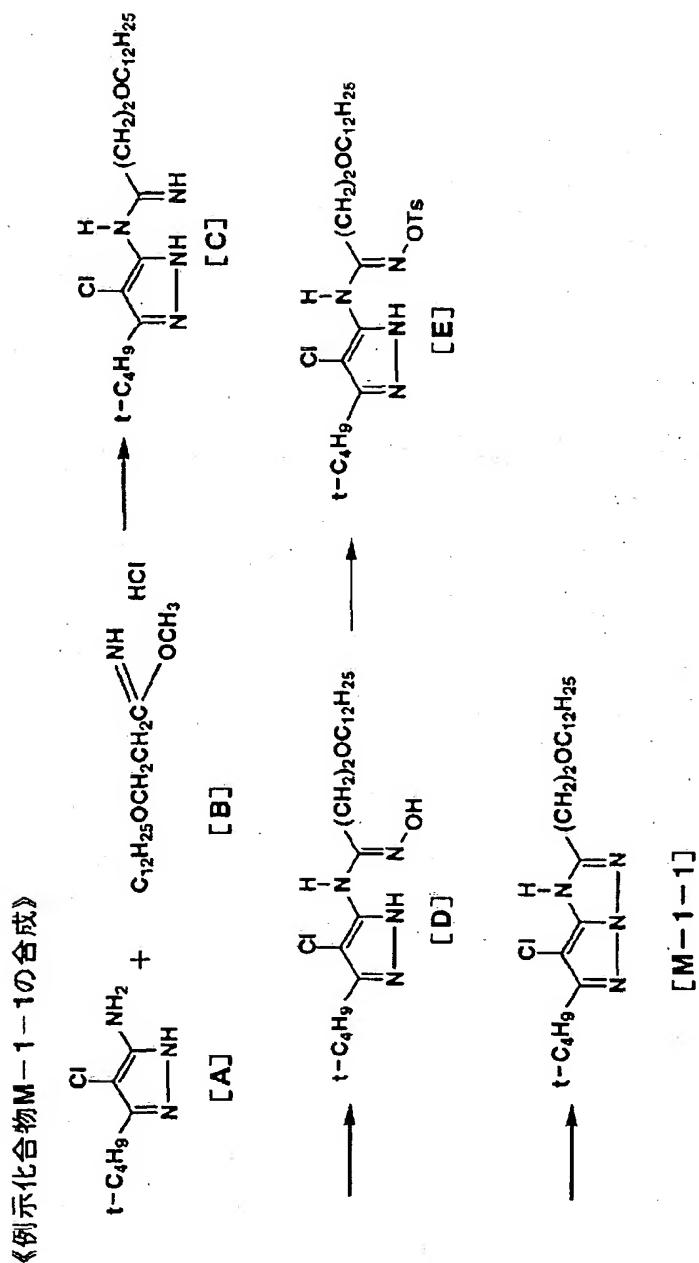
【0122】また、以下に一般式 (M-1) で表される
カブラーの代表的合成例を示す。

合成例1

《例示化合物M-1-1の合成》

【0123】

【化47】



《例示化合物M-1-1の合成》

【0124】式中、-OTsはp-トルエンスルホン酸エステルを表す。化合物[A] 17.3g、化合物

[B] 30.8g、酢酸ソーダ9.8gをアセトニトリル200ml中に加え、室温で攪拌反応を5時間行った。反応液よりアセトニトリルを減圧下溜去し、残査に水を加え酢酸エチルで抽出を行い、水洗し、油層を減圧濃縮した。

【0125】反応粗品[C]をメタノール200mlに溶解し、ヒドロキシルアミン塩酸塩10.4g及び酢酸ソーダ12.3gを加え煮沸環流攪拌を5時間行った。

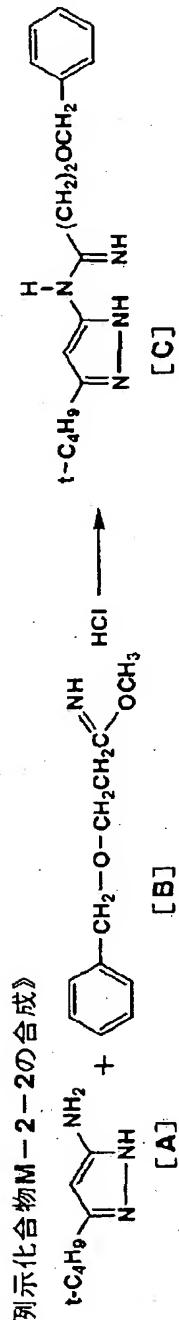
【0126】反応液よりメタノールを減圧下溜去し、残査に水を加え酢酸エチルで抽出を行い、水洗し、油層を減圧濃縮した。反応粗品[D]をアセトニトリル200

mlに溶解し、氷水冷却5°C以下に保ちp-トルエンスルホニルクロライド19.1gを少量づつ加えた。更に同温に保ちピリジン19.8gを少量づつ加えた。同温にて30分保持後、室温で2時間保持し、更にメタノール600mlを加え煮沸環流攪拌を5時間行った。

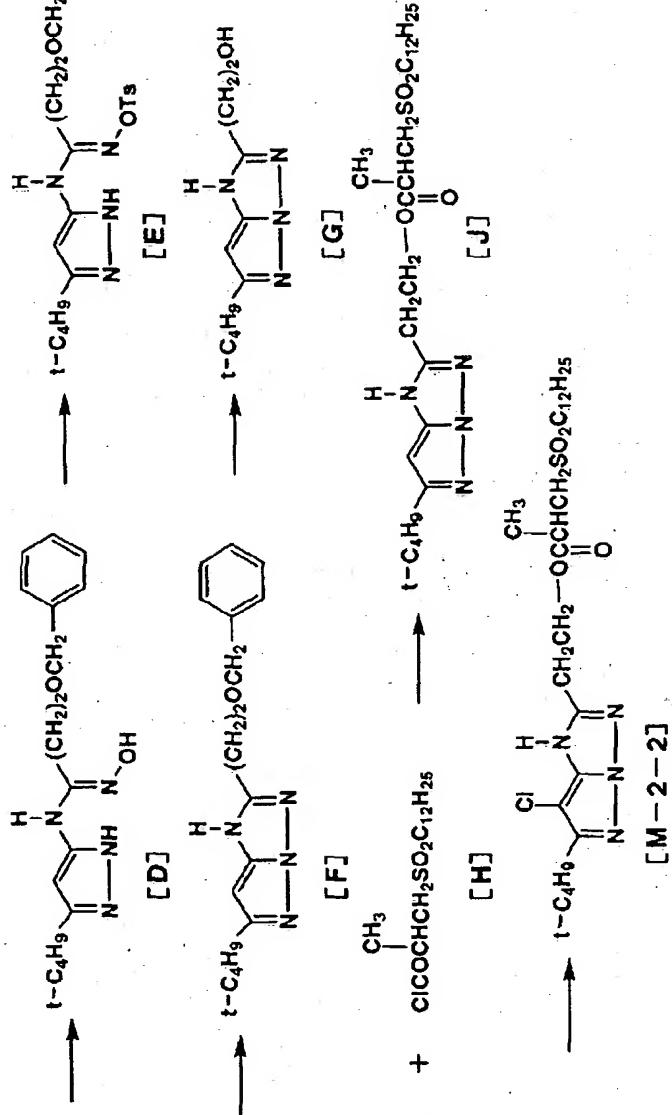
【0127】反応液より溶媒を減圧下溜去し、残査に水を加え酢酸エチルで抽出を行い、水洗し、油層を減圧濃縮した。得られた残査をカラムクロマトで精製を行い、目的物を14g、35%収率で得た。構造はNMR(核磁気共鳴)及びMASS(質量スペクトル)で確認した。

【0128】以下に一般式(M-2)で表されるカプラーの代表的合成例を示す。

合成例2



【0129】
【化48】



【0130】式中、 $-OTs$ は p-トルエンスルホン酸エステルを表す。化合物 [A] 13.9 g、化合物 [B] 23.0 g、酢酸ソーダ 9.8 g をアセトニトリル 200 ml 中に加え、室温で攪拌反応を 5 時間行った。反応液よりアセトニトリルを減圧下溜去し、残査に水を加え酢酸エチルで抽出を行い、水洗し、油層を減圧濃縮した。反応粗品 [C] をメタノール 200 ml に溶解し、ヒドロキシルアミン塩酸塩 10.4 g 及び酢酸ソ

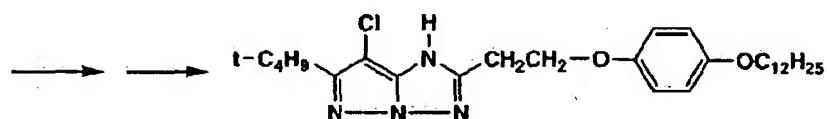
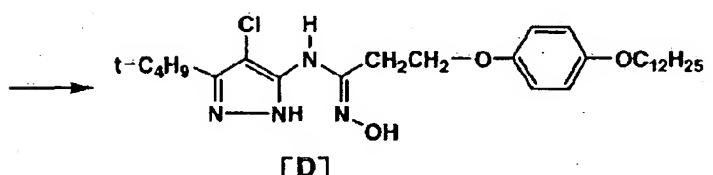
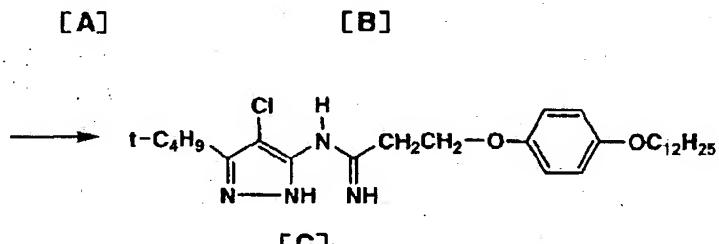
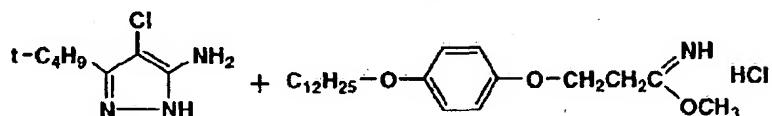
一ダ12. 3 gを加え煮沸環流攪拌を5時間行った。反応液よりメタノールを減圧下溜去し、残査に水を加え酢酸エチルで抽出を行い、水洗し、油層を減圧濃縮した。

【0131】反応粗品[D]をアセトニトリル200mLに溶解し、氷水冷却5℃以下に保ちp-トルエンスルホニルクロライド19.1gを少量づつ加えた。更に同温に保ちビリジン19.8gを少量づつ加えた。同温にて30分保持後、室温で2時間保持し、更にメタノール

600 ml を加え煮沸環流搅拌を5時間行った。

【0132】反応液より溶媒を減圧下溜去し、残査に水を加え酢酸エチルで抽出を行い、水洗し、油層を減圧濃縮した。反応粗品【F】をエタノール400 ml に溶解し、パラジウム/炭素触媒0.8 g を加え、常圧で水素添加を行った。反応液より触媒を沪別し、溶媒を減圧濃縮した。残査にアセトニトリル400 ml 及びピリジン9.9 g を加え室温搅拌下【H】33.9 g を加えた。室温で2時間保持後、溶媒を減圧溜去し、残査に水を加え酢酸エチルで抽出を行い、水洗した。得られた油層を氷水冷却15°C以下に保ちN-クロロコハク酸イミド5.3 g を少量づつ加え、更に同温に1時間保ち、水

《例示化合物M-3-4の合成》



【0136】化合物【A】17.3 g、化合物【B】40.0 g、酢酸ソーダ9.8 g をアセトニトリル250 ml 中に加え、室温で搅拌反応を5時間行った。反応液よりアセトニトリルを減圧下溜去し、残査に水を加え酢酸エチルで抽出を行い、水洗し、油層を減圧濃縮した。反応粗品【C】をメタノール250 ml に溶解し、ヒドロキシルアミン塩酸塩10.4 g 及び酢酸ソーダ12.3 g を加え煮沸環流搅拌を5時間行った。反応液よりメタノールを減圧下溜去し、残査に水を加え酢酸エチルで抽出を行い、水洗し、油層を減圧濃縮した。

【0137】反応粗品【D】をアセトニトリル250 ml に溶解し、氷水冷却5°C以下に保ちp-トルエンスル

洗を行った。油層を減圧濃縮した。

【0133】得られた残査をカラムクロマトで精製を行い、目的物を13.6 g、25%収率で得た。構造はNMR(核磁気共鳴)及びMASS(質量スペクトラル)で確認した。

【0134】以下に一般式(M-3)で表されるカプラーの代表的合成例を示す。

合成例3

《例示化合物M-3-4の合成》

【0135】

【化49】

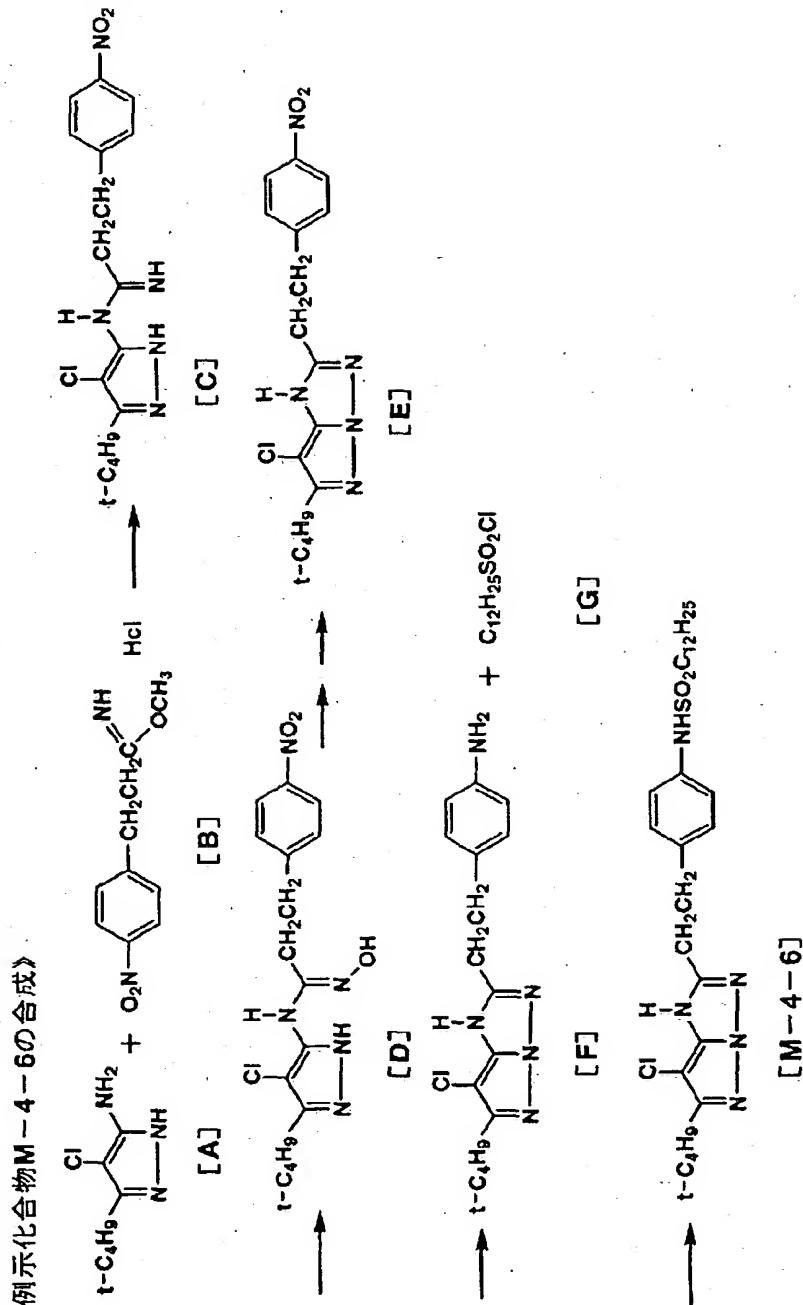
ホニルクロライド19.1 g を少量づつ加えた。更に同温に保ちピリジン19.8 g を少量づつ加えた。同温にて30分保持後、室温で2時間保持し、更にメタノール750 ml を加え煮沸環流搅拌を5時間行った。反応液より溶媒を減圧下溜去し、残査に水を加え酢酸エチルで抽出を行い、水洗し、油層を減圧濃縮した。

【0138】得られた残査をカラムクロマトで精製を行い、目的物を16.6 g、33%収率で得た。構造はNMR(核磁気共鳴)及びMASS(質量スペクトラル)で確認した。

【0139】以下に一般式(M-4)で表されるカプラーの代表的合成例を示す。

合成例4
《例示化合物M-4-6の合成》

【0140】
【化50】



《例示化合物M-4-6の合成》

【0141】化合物【A】17.3g、化合物【B】24.5g、酢酸ソーダ9.8gをアセトニトリル200ml中に加え、室温で攪拌反応を5時間行った。反応液よりアセトニトリルを減圧下溜去し、残査に水を加え酢酸エチルで抽出を行い、水洗し、油層を減圧濃縮した。

【0142】反応粗品【C】をメタノール200mlに溶解し、ヒドロキシルアミン塩酸塩10.4g及び酢酸ソーダ12.3gを加え煮沸環流攪拌を5時間行った。反応液よりメタノールを減圧下溜去し、残査に水を加え

酢酸エチルで抽出を行い、水洗し、油層を減圧濃縮した。

【0143】反応粗品【D】をアセトニトリル200mlに溶解し、氷水冷却5°C以下に保ちp-トルエンスルホニルクロライド19.1gを少量づつ加えた。更に同温に保ちピリジン19.8gを少量づつ加えた。同温にて30分保持後、室温で2時間保持し、更にメタノール600mlを加え煮沸環流攪拌を5時間行った。反応液より溶媒を減圧下溜去し、残査に水を加え酢酸エチルで

抽出を行い、水洗し、油層を減圧濃縮した。

【0144】反応粗品〔E〕をエタノール400mlに溶解し、パラジウム/炭素触媒0.8gを加え、常圧で水素添加を行った。反応液より触媒を沪別し、溶媒を減圧濃縮した。残査にアセトニトリル400ml及びビリジン9.9gを加え室温攪拌下〔G〕26.9gを加えた。室温で2時間保持後、溶媒を減圧溜去し、残査に水を加え酢酸エチルで抽出を行い、水洗した。

【0145】得られた残査をカラムクロマトで精製を行い、目的物を17.1g、31%収率で得た。構造はNMR(核磁気共鳴)及びMASS(質量スペクトル)で確認した。

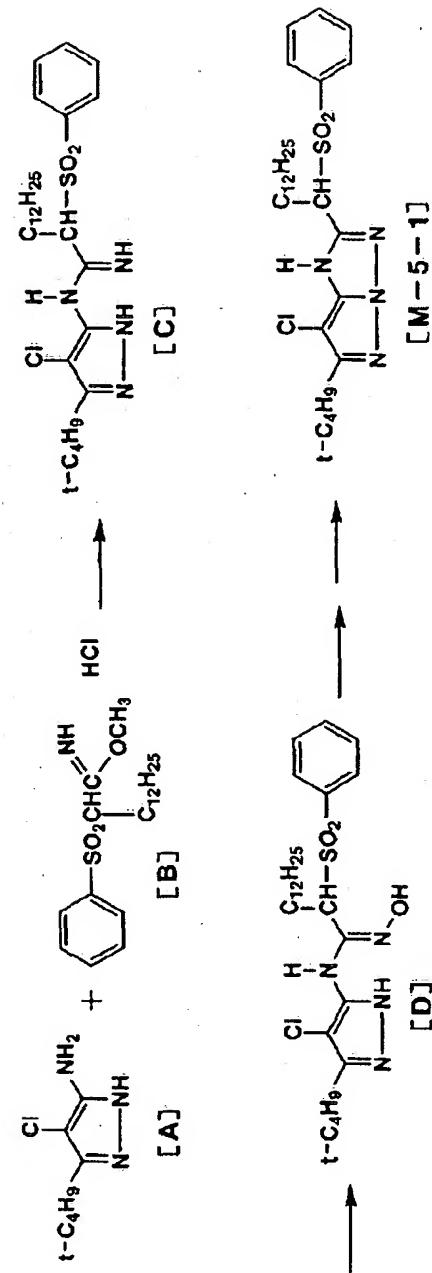
【0146】以下に一般式(M-5)で表されるカプラーリングの代表的合成例を示す。

合成例5

《例示化合物M-5-1の合成》

【0147】

【化51】



【0148】化合物〔A〕17.3g、化合物〔B〕41.8g、酢酸ソーダ9.8gをアセトニトリル250ml中に加え、室温で攪拌反応を5時間行った。反応液よりアセトニトリルを減圧下溜去し、残査に水を加え酢酸エチルで抽出を行い、水洗し、油層を減圧濃縮した。反応粗品〔C〕をメタノール250mlに溶解し、ヒドロキシルアミン塩酸塩10.4g及び酢酸ソーダ12.3gを加え煮沸環流攪拌を5時間行った。反応液よりメタノールを減圧下溜去し、残査に水を加え酢酸エチルで抽出を行い、水洗し、油層を減圧濃縮した。

【0149】反応粗品〔D〕をアセトニトリル250mlに溶解し、氷水冷却5℃以下に保ちp-トルエンスル

ホニルクロライド 19. 1 g を少量づつ加えた。更に同温に保ちピリジン 19. 8 g を少量づつ加えた。同温にて30分保持後、室温で2時間保持し、更にメタノール 750 ml を加え煮沸環流搅拌を5時間行った。反応液より溶媒を減圧下溜去し、残査に水を加え酢酸エチルで抽出を行い、水洗し、油層を減圧濃縮した。

【0150】得られた残査をカラムクロマトで精製を行い、目的物を 19. 8 g、38% 収率で得た。構造は N

《例示化合物M-6-4の合成》

MR (核磁気共鳴) 及びMASS (質量スペクトル) で確認した。

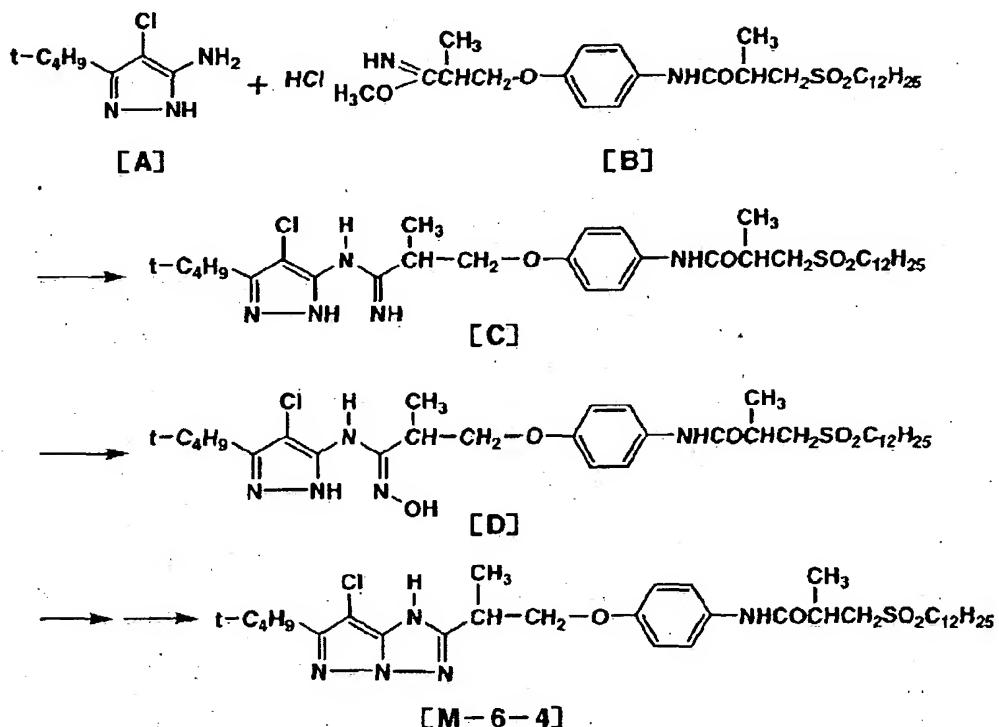
【0151】以下に一般式 (M-6) で表されるカプラーの代表的合成例を示す。

合成例6

《例示化合物M-6-4の合成》

【0152】

【化52】



【0153】化合物 [A] 17. 3 g、化合物 [B] 5. 4 g、酢酸ソーダ 9. 8 g をアセトニトリル 300 ml 中に加え、室温で搅拌反応を5時間行った。反応液よりアセトニトリルを減圧下溜去し、残査に水を加え酢酸エチルで抽出を行い、水洗し、油層を減圧濃縮した。反応粗品 [C] をメタノール 300 ml に溶解し、ヒドロキシルアミン塩酸塩 10. 4 g 及び酢酸ソーダ 12. 3 g を加え煮沸環流搅拌を5時間行った。反応液よりメタノールを減圧下溜去し、残査に水を加え酢酸エチルで抽出を行い、水洗し、油層を減圧濃縮した。

【0154】反応粗品 [D] をアセトニトリル 300 ml に溶解し、氷水冷却 5°C 以下に保ち p-トルエンスルホニルクロライド 19. 1 g を少量づつ加えた。更に同温に保ちピリジン 19. 8 g を少量づつ加えた。同温に

て30分保持後、室温で2時間保持し、更にメタノール 900 ml を加え煮沸環流搅拌を5時間行った。反応液より溶媒を減圧下溜去し、残査に水を加え酢酸エチルで抽出を行い、水洗し、油層を減圧濃縮した。

【0155】得られた残査をカラムクロマトで精製を行い、目的物を 21. 2 g、33% 収率で得た。構造は N MR (核磁気共鳴) 及びMASS (質量スペクトル) で確認した。

【0156】以下に一般式 (M-7) で表されるカプラーの代表的合成例を示す。

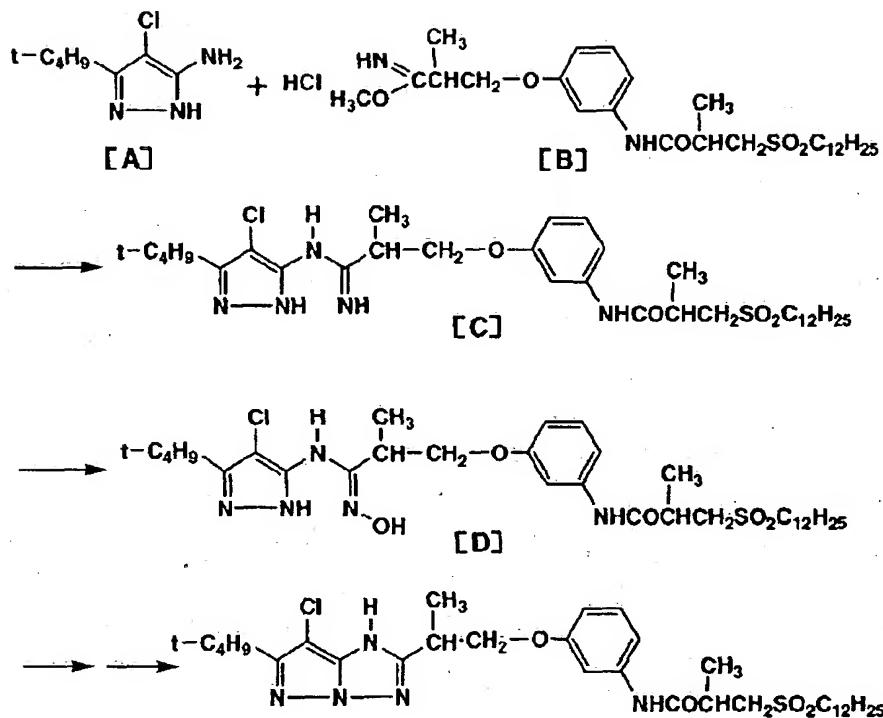
合成例7

《例示化合物M-7-4の合成》

【0157】

【化53】

《例示化合物M-7-4の合成》



[M-7-4]

【0158】化合物[A] 17.3 g、化合物[B] 54.7 g、酢酸ソーダ9.8 gをアセトニトリル300 ml中に加え、室温で攪拌反応を5時間行った。反応液よりアセトニトリルを減圧下溜去し、残査に水を加え酢酸エチルで抽出を行い、水洗し、油層を減圧濃縮した。反応粗品[C]をメタノール300 mlに溶解し、ヒドロキシリアルアミン塩酸塩10.4 g及び酢酸ソーダ12.3 gを加え煮沸環流攪拌を5時間行った。反応液よりメタノールを減圧下溜去し、残査に水を加え酢酸エチルで抽出を行い、水洗し、油層を減圧濃縮した。

【0159】反応粗品[D]をアセトニトリル300 mlに溶解し、氷水冷却5°C以下に保ちp-トルエンスルホニルクロライド19.1 gを少量づつ加えた。更に同温に保ちビリジン19.8 gを少量づつ加えた。同温に

て30分保持後、室温で2時間保持し、更にメタノール900 mlを加え煮沸環流攪拌を5時間行った。反応液より溶媒を減圧下溜去し、残査に水を加え酢酸エチルで抽出を行い、水洗し、油層を減圧濃縮した。

【0160】得られた残査をカラムクロマトで精製を行い、目的物を18.0 g、28%収率で得た。構造はNMR (核磁気共鳴) 及びMASS (質量スペクトル) で確認した。

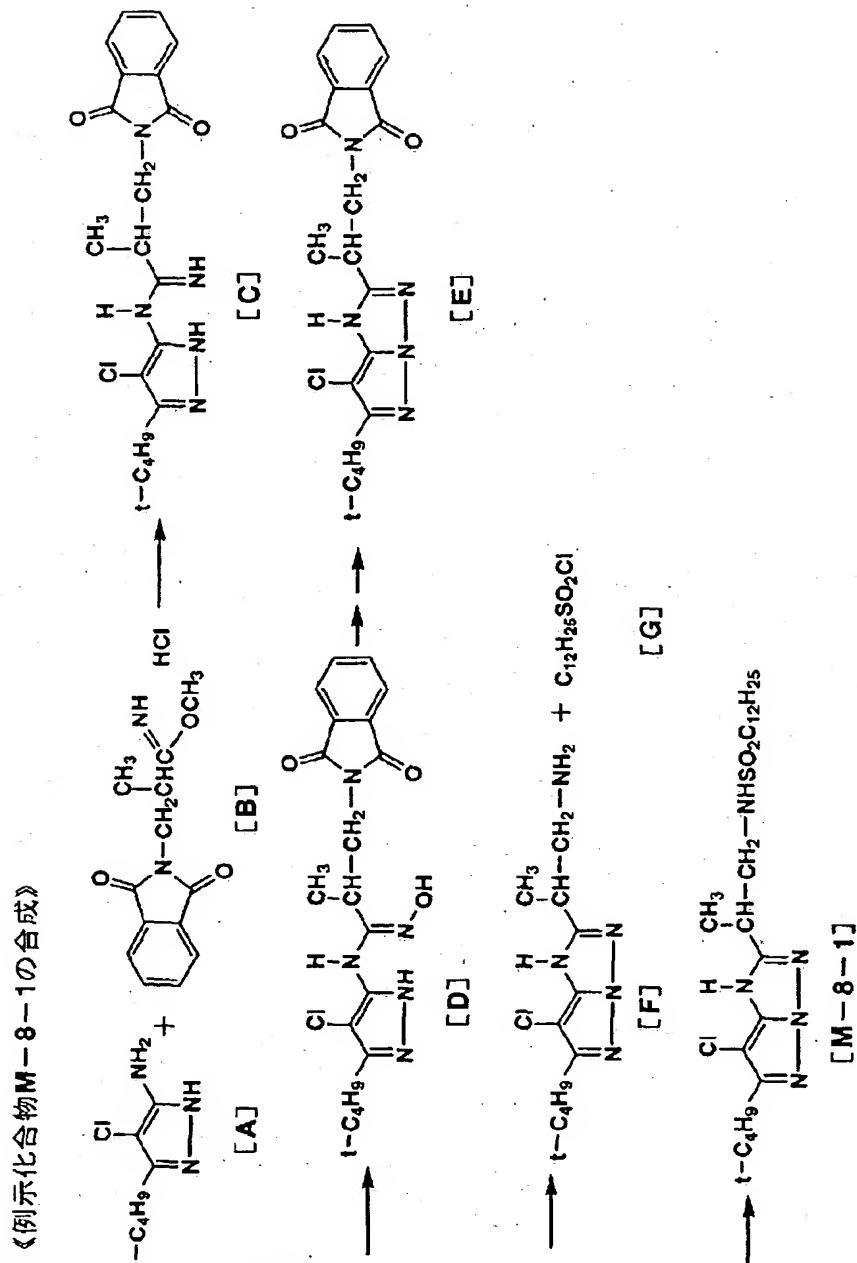
【0161】以下に一般式 (M-8) で表されるカプラーの代表的合成例を示す。

合成例8

《例示化合物M-8-1の合成》

【0162】

【化54】



《例示化合物M-8-1の合成》

【0163】化合物[A]17.3g、化合物[B]28.3g、酢酸ソーダ9.8gをアセトニトリル200m1中に加え、室温で攪拌反応を5時間行った。反応液よりアセトニトリルを減圧下溜去し、残査に水を加え酢酸エチルで抽出を行い、水洗し、油層を減圧濃縮した。反応粗品[C]をメタノール200m1に溶解し、ヒドロキシルアミン塩酸塩10.4g及び酢酸ソーダ12.3gを加え煮沸環流攪拌を5時間行った。反応液よりメタノールを減圧下溜去し、残査に水を加え酢酸エチルで抽出を行い、水洗し、油層を減圧濃縮した。

【0164】反応粗品[D]をアセトニトリル200mlに溶解し、氷水冷却5℃以下に保ちp-トルエンスルホニルクロライド19.1gを少量づつ加えた。更に同

温に保ちビリジン19.8gを少量づつ加えた。同温にて30分保持後、室温で2時間保持し、更にメタノール600mlを加え煮沸環流搅拌を5時間行った。反応液より溶媒を減压下溜去し、残査に水を加え酢酸エチルで抽出を行い、水洗し、油層を減压濃縮した。反応粗品にイソプロピルアルコール300mlを加え加熱溶解し、加熱環流搅拌下抱水ヒドラジン5.5gをゆっくり滴下した。更に煮沸環流搅拌を3時間行った。熱時不溶物を沪别後、沪液を減压濃縮した。

【0-165】得られた残渣にアセトニトリル200ml及びピリジン9.9gを加え室温搅拌下[G]18.8gをゆっくり加えた。反応液を煮沸環流搅拌を1時間行った後、溶媒を減圧濃縮し、水を加え酢酸エチルで抽

出、水洗後油層を濃縮した。

【0166】得られた残渣をカラムクロマトで精製を行い、目的物を9.8g、20%収率で得た。構造はNMR（核磁気共鳴）及びMASS（質量スペクトラル）で確認した。

【0167】以下に一般式 (M-9) で表されるカプラ

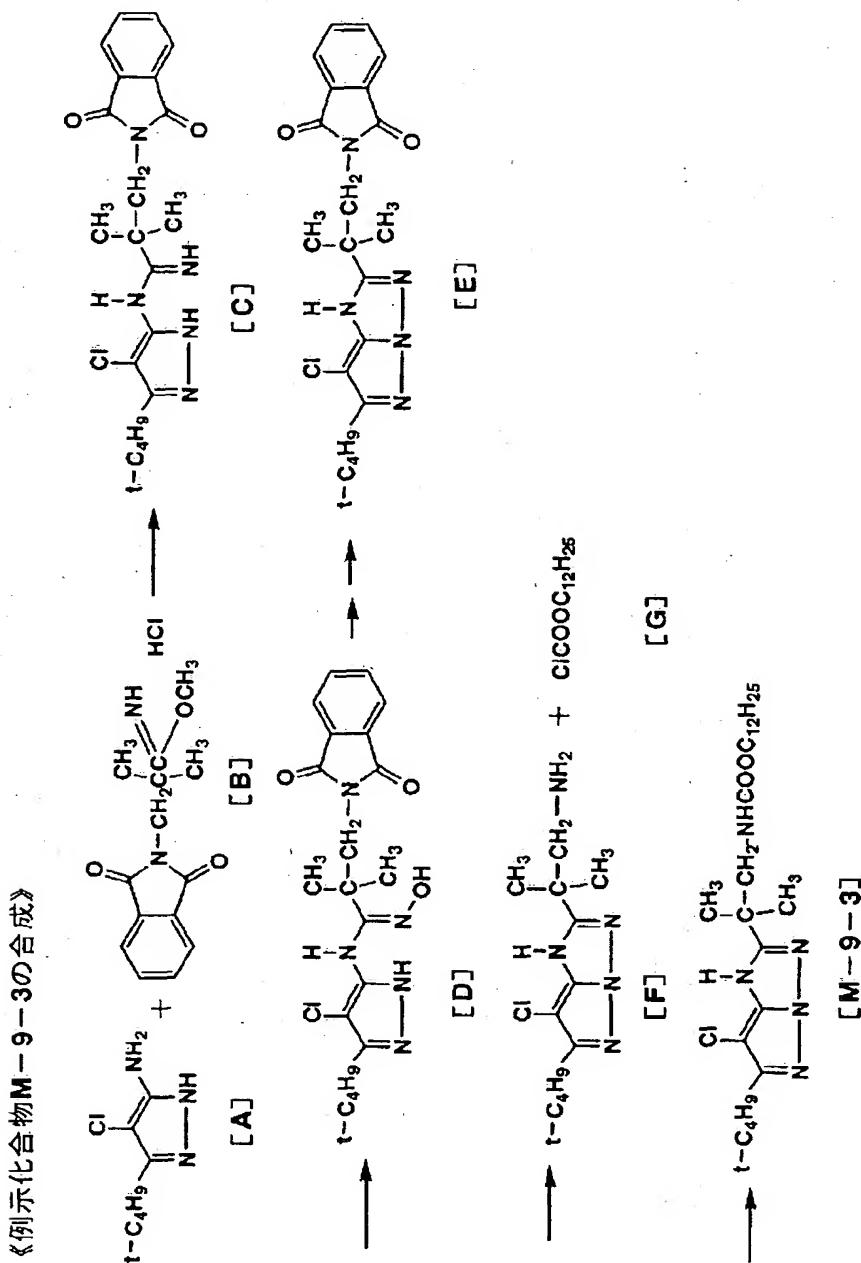
一の代表的合成例を示す。

合成例9

《例示化合物M-9-3の合成》

〔0168〕

【化55】



【0169】化合物[A]17.3g、化合物[B]29.7g、酢酸ソーダ9.8gをアセトニトリル200ml中に加え、室温で搅拌反応を5時間行った。反応液よりアセトニトリルを減圧下溜去し、残査に水を加え酢酸エチルで抽出を行い、水洗し、油層を減圧濃縮した。反応粗品[C]をメタノール200mlに溶解し、ヒドロキシリアルアミン塩酸塩10.4g及び酢酸ソーダ12.

3 gを加え煮沸環流攪拌を5時間行った。反応液よりメタノールを減圧下溜去し、残査に水を加え酢酸エチルで抽出を行い、水洗し、油層を減圧濃縮した。

【0170】反応粗品[D]をアセトニトリル200mlに溶解し、氷水冷却5℃以下に保ちp-トルエンスルホニルクロライド19.1gを少量づつ加えた。更に同温に保ちビリジン19.8gを少量づつ加えた。同温に

て30分保持後、室温で2時間保持し、更にメタノール600mlを加え煮沸環流攪拌を5時間行った。反応液より溶媒を減圧下溜去し、残査に水を加え酢酸エチルで抽出を行い、水洗し、油層を減圧濃縮した。反応粗品にイソプロピルアルコール300mlを加え加熱溶解し、加熱環流攪拌下抱水ヒドラジン5.5gをゆっくり滴下した。更に煮沸環流攪拌を3時間行った。熱時不溶物を沪別後、沪液を減圧濃縮した。

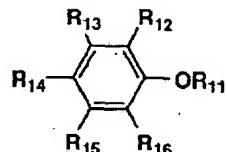
【0171】得られた残査にアセトニトリル200ml及びピリジン9.9gを加え室温攪拌下[G]25:9gをゆっくり加えた。反応液を煮沸環流攪拌を1時間行った後、溶媒を減圧濃縮し、水を加え酢酸エチルで抽出、水洗後油層を濃縮した。得られた残査をカラムクロマトで精製を行い、目的物を15.9g、33%収率で得た。構造はNMR(核磁気共鳴)(核磁気共鳴)及びMASS(質量スペクトル)(質量分析)で確認した。

【0172】本発明に係る一般式(M-1)～(M-9)で表されるマゼンタカプラーは、下記一般式(AO-I)、(AO-II)及び/または(AO-III)で表される色素画像安定化剤から選ばれる少なくとも1種の色素画像安定化剤と併せて用いることが好ましい。

【0173】

【化56】

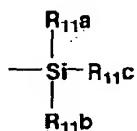
一般式【AO-I】



【0174】式中、R₁₁は水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基または下記残基を表す。

【0175】

【化57】

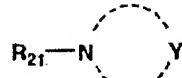


【0176】ここでR_{11a}、R_{11b}及びR_{11c}は各々、一価の有機基を表す。R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₁₅及びR₁₆は各々、水素原子、ハロゲン原子、或いはベンゼン環に置換可能な基を表す。また、R₁₁～R₁₆は互いに結合して5～6員環を形成してもよい。

【0177】

【化58】

一般式【AO-II】

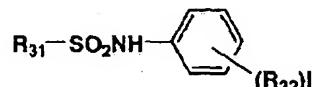


【0178】式中、R₂₁は脂肪族基、芳香族基を表し、Yは窒素原子と共に5～7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。

【0179】

【化59】

一般式【AO-III】



【0180】式中、R₃₁はアルキル基を表し、R₃₂は置換基を表す。1は0～5の整数を表すが、1が2以上のとき、複数のR₃₂は同じでも異なっていても良い。

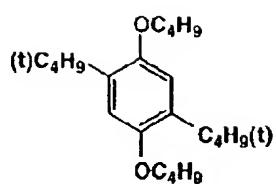
【0181】前記一般式(AO-I)において、R₁₁の表すアルキル基、アリール基、複素環基としては、前記一般式(M-1)において、R₁等で表されるアルキル基、アリール基として説明した基が、複素環基としては例えばピラゾール基、2-イミダゾリル基、3-ピリジル基、2-フリル基等が挙げられる。また、R_{11a}、R_{11b}、R_{11c}の表す一価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子等が挙げられる。R₁₁としては水素原子、アルキル基が好ましい。R₁₂～R₁₆で表されるベンゼン環に置換可能な基としては、前記一般式(M-1)において、R₁等で表されるアルキル基、アリール基等が更に置換されている場合の置換基として説明した基が挙げられる。R₁₂、R₁₃、R₁₅、R₁₆としては水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基が好ましく、R₁₄はアルキル基、ヒドロキシ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基が好ましい。またR₁₁とR₁₂は互いに閉環し5員または6員環を形成してもよく、その時のR₁₄はヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基が好ましい。またR₁₁とR₁₂が閉環し、メチレンジオキシ環を形成してもよい。更にまた、R₁₃とR₁₄が閉環して5員の炭化水素環を形成してもよく、その時のR₁₁はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基が好ましい。

【0182】以下に一般式(AO-I)で表される化合物の具体例を示す。

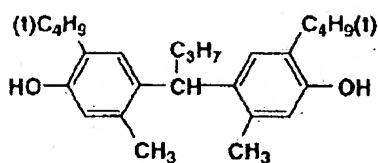
【0183】

【化60】

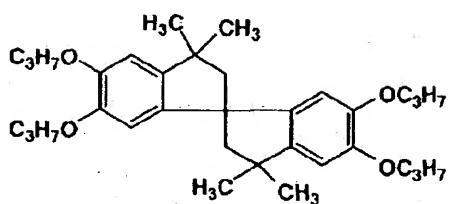
Is-1



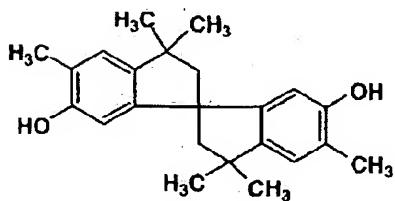
Is-2



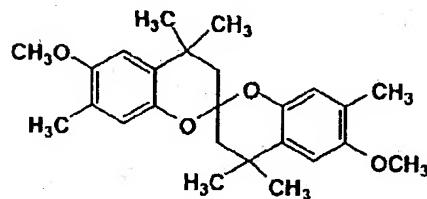
Is-3



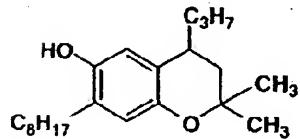
Is-4



Is-5



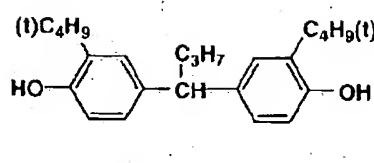
Is-6



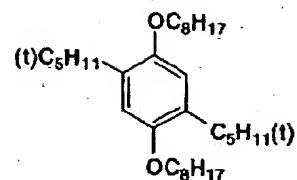
【0184】

【化61】

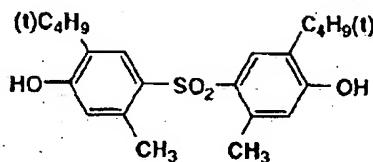
Is-7



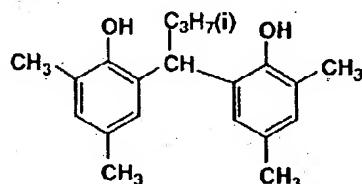
Is-8



Is-9



Is-10



【0185】以上の具体例の他に、前記一般式〔AO-I〕で表される化合物の具体例としては、特開昭60-262159号公報の第11頁～13頁に記載された例示化合物A-1～A-28、同61-14552号公報の第8頁～10頁に記載された例示化合物P-H-1～P-H-29、特開平1-306846号公報の第6頁～7頁に記載された例示化合物B-1～B-21、同2-958号公報の第10頁～18頁に記載された例示化合物I-1～I-13、I'-1～I'-8、II-1～II-12、II'-1～II'-21、III-8～III-14、IV-1～IV-24、V-13～V-17、同3-39956号公報の第10頁～11頁に記載された例示化合物II-1～II-33等を挙げることができる。

【0186】次に、前記一般式〔AO-II〕において、R₂₁は脂肪族基、芳香族基を表すが、好ましくはアルキル基、アリール基、複素環基であり、最も好ましくはアリール基である。Yが窒素原子と共に形成する複素環としては、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、チオモルホリン環、チオモルホリン-1, 1-ジオン環、ピロリジン環等が挙げられる。

【0187】以下に一般式〔AO-II〕で表される化合物の具体例を示す。

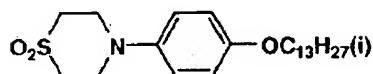
【0188】

【化62】

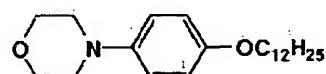
IIIs-1



IIIs-2



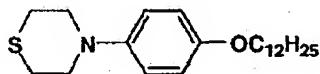
IIIs-3



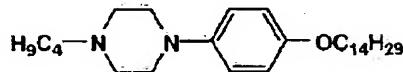
IIIs-4



IIIs-5



IIIs-6



【0189】以上の具体例の他に、前記一般式〔AO-II〕で表される化合物の具体例としては、特開平2-167543号公報の第8頁～11頁に記載された例示化合物B-1～B-65、特開昭63-95439号公報の第4～7頁に記載された例示化合物(1)～(120)等を挙げることができる。

【0190】前記一般式〔AO-II〕において、R₃₁で表されるアルキル基としては、前記一般式〔M-1〕において、R₁等で表されるアルキル基として説明した基が挙げられる。R₃₂で表される置換基としては、前記一般式〔M-1〕において、R₁の置換基として説明した基が挙げられる。

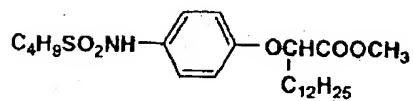
【0191】上記R₃₁で表されるアルキル基としては、炭素数1～16の無置換のアルキル基が好ましく、R₃₂としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子が好ましい。

【0192】以下に、一般式〔AO-II〕で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

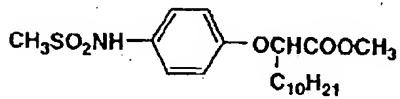
【0193】

【化63】

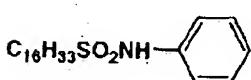
III_s-1



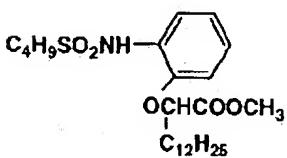
III_s-2



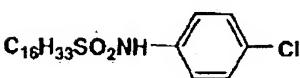
III_s-3



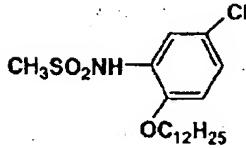
III_s-4



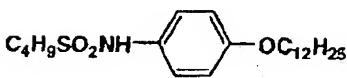
III_s-5



III_s-6

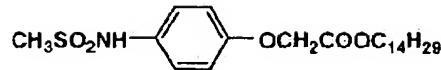
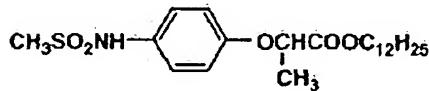
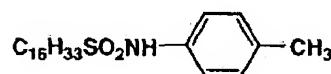
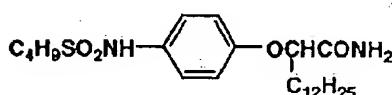
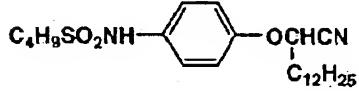
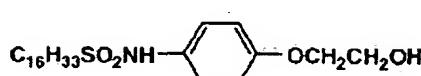


III_s-7



【0194】

【化64】

III_s-8III_s-9III_s-10III_s-11III_s-12III_s-13

【0195】前記一般式〔AO-I〕、一般式〔AO-II〕及び一般式〔AO-III〕で表される色素画像安定化剤の使用量は、本発明の一般式（M-1）で表されるマゼンタカプラーに対して、各々、5～400モル%であることが好ましく、より好ましくは10～250モル%である。

【0196】本発明の一般式（M-1）で表されるマゼンタカプラーと前記色素画像安定化剤は同一層中で用いられるのが好ましいが、該カプラーが存在する層に隣接する層中に色素画像安定化剤を用いてもよい。

【0197】本発明の一般式（M-1）で表されるマゼンタカプラーは、通常ハロゲン化銀当たり 1×10^{-3} m o 1～ 8×10^{-1} m o 1、好ましくは 1×10^{-2} m o 1～ 8×10^{-1} m o 1の範囲で用いることができる。

【0198】本発明に係る一般式（M-1）～（M-9）で表されるマゼンタカプラーは他の種類のマゼンタカプラーと併用することができる。

【0199】本発明の一般式（M-1）～（M-9）で表されるマゼンタカプラーを含有させるためには、従来の方法、例えば公知のジブチルフタレート、トリクロジルホスフェート等の如き高沸点溶媒と酢酸ブチル、酢酸エチル等の如き低沸点溶媒の混合液或いは低沸点溶媒のみの溶媒に一般式（M-1）～（M-9）で表されるマ

ゼンタカプラーを各々、単独で、或いは併用して溶解せしめた後、界面活性剤を含むゼラチン水溶液と混合し、次いで高速度回転ミキサーまたはコロイドミルもしくは超音波分散機を用いて乳化分散させた後、乳剤中に直接添加する方法を採用することができる。又、上記乳化分散液をセットした後、細断し、水洗した後、これを乳剤に添加してもよい。

【0200】本発明に係る一般式（M-1）～（M-9）で表されるマゼンタカプラーは、高沸点溶媒と前記分散法により各々、別々に分散させてハロゲン化銀乳剤に添加してもよいが、両化合物を同時に溶解せしめ、分散し、乳剤に添加する方法が好ましい。

【0201】前記高沸点溶媒の添加量は、本発明の一般式（M-1）～（M-9）で表されるマゼンタカプラー1 gに対して好ましくは0.01～1.0 g、更に好ましくは0.1～3.0 gの範囲である。

【0202】本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料に用いるハロゲン化銀乳剤としては、通常のハロゲン化銀乳剤の任意のものを用いることができる。該乳剤は、常法により化学増感することができ、増感色素を用いて、所望の波長域に光学的に増感できる。

【0203】ハロゲン化銀乳剤には、カブリ防止剤、安定剤等を加えることができる。該乳剤のバインダーとし

ては、ゼラチンを用いるのが有利である。

【0204】乳剤層、その他の親水性コロイド層は、硬膜することができ、又、可塑剤、水不溶性または難溶性合成ポリマーの分散物（ラテックス）を含有させることができる。カラー写真感光材料の乳剤層にはカブラーが用いられる。

【0205】更に色補正の効果を有しているカラードカブラー、競合カブラー及び現像主薬の酸化体とのカップリング反応により現像促進剤、漂白促進剤、現像剤、ハロゲン化銀溶剤、調色剤、硬膜剤、カブリ剤、カブリ防止剤、化学増感剤、分光増感剤及び減感剤のような写真的に有用なフラグメントを放出する化合物を用いることができる。

【0206】また、本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料には、色素画像の劣化を防止する目的で画像安定剤及び紫外線吸収剤を用いることができる。

【0207】支持体としては、ポリエチレン等をラミネ

ートした紙、ポリエチレンテレフタレートフィルム、バイタ紙、三酢酸セルロース等をもちいることができる。

【0208】本発明の感光材料を用いて色素画像を得るには露光後、通常知られているカラー写真処理を行うことができる。

【0209】

【実施例】次に本発明を実施例に基づき説明するが、本発明の実施態様はこれに限定されない。

【0210】実施例1

紙支持体の片面にポリエチレンを、もう一方の面に酸化チタンを含有するポリエチレンをラミネートした支持体上に、以下の表1、表2に示す構成の各層を酸化チタンを含有するポリエチレン層の側に塗設し、多層カラー写真感光材料試料100を作製した。

【0211】

【表1】

層	構成	添加量 (g/m ²)
第7層 (保護層)	ゼラチン	1.00
第6層 (紫外線吸収層)	ゼラチン 紫外線吸収剤(UV-1) 紫外線吸収剤(UV-2) 紫外線吸収剤(UV-3) ステイン防止剤(HQ-1) DNP PVP イラジエーション防止染料(AIC-1)	0.40 0.10 0.04 0.16 0.01 0.20 0.03 0.02
第5層 (赤感層)	ゼラチン 赤感性塩臭化銀乳剤(Em-R) シアンカブラー(EC-1) シアンカブラー(EC-2) 色素画像安定化剤(ST-1) ステイン防止剤(HQ-1) HBS-1 DOP	1.30 0.21 0.24 0.08 0.20 0.01 0.20 0.20
第4層 (紫外線吸収層)	ゼラチン 紫外線吸収剤(UV-1) 紫外線吸収剤(UV-2) 紫外線吸収剤(UV-3) ステイン防止剤(HQ-1) DNP	0.94 0.28 0.09 0.38 0.03 0.40

【0212】

【表2】

層	構成	添加量 (g/m ²)
第3層 (緑感層)	ゼラチン	1.40
	緑感性塩臭化銀乳剤(En-G)	0.17
	マゼンタカブラー(EH-1)	0.75*
	DNP	0.20
	色素画像安定化剤(Is-2)	0.75*
	色素画像安定化剤(IIs-2)	0.75*
	イラジエーション防止染料(AIY-1)	0.75*
第2層 (中間層)	ゼラチン	1.20
	ステイン防止剤(HQ-2)	0.03
	ステイン防止剤(HQ-3)	0.03
	ステイン防止剤(HQ-4)	0.05
	ステイン防止剤(HQ-5)	0.23
	DIDP	0.06
第1層 (青感層)	防黴剤(F-1)	0.002
	ゼラチン	1.20
	青感性塩臭化銀乳剤(En-B)	0.26
	イエローカブラー(EY-1)	0.80
	色素画像安定化剤(ST-1)	0.30
	色素画像安定化剤(ST-2)	0.20
	ステイン防止剤(HQ-1)	0.02
	イラジエーション防止染料(AIY-1)	0.01
支持体	DNP	0.20
	ポリエチレンラミネート紙	

*ミリモル/m²

ハロゲン化銀乳剤の添加量は、銀に換算して示した。

ショーン防止染料(AIY-1)を加え第1層塗布液を調製した。

【0213】塗布液は下記の如く調製した。
第1層塗布液
イエローカブラー(EY-1)26.7g、色素画像安定化剤(ST-1)10.0g、色素画像安定化剤(ST-2)6.67g、ステイン防止剤(HQ-1)0.67g及び高沸点有機溶媒(DNP)6.67gに酢酸エチル60mlを加え溶解し、この溶液を20%界面活性剤(SU-2)水溶液7mlを含有する10%ゼラチン水溶液20mlに超音波ホモジナイザーを用いて乳化分散させてイエローカブラー分散液を作製した。

【0214】この分散液を下記に示す青感性ハロゲン化銀乳剤(銀8.67g含有)と混合し、更にイラジエー

【0215】第2層～第7層塗布液も第1層塗布液と同様に調製した。又、硬膜剤として第2層及び第4層に(HH-1)を、第7層に(HH-2)を添加した。塗布助剤としては、界面活性剤(SU-1)、(SU-3)を添加し、表面張力を調整した。

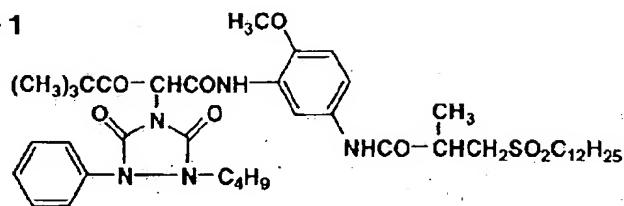
【0216】以下に前述の各層中に使用される化合物の構造式を示す。

【0217】

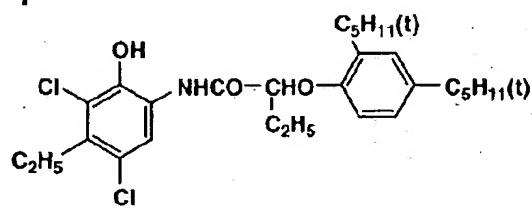
【化65】

(47) 101-183785 (P2001-18058)

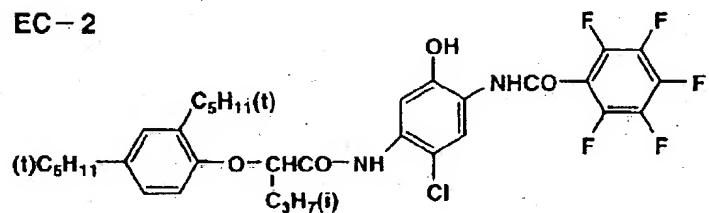
EW-1



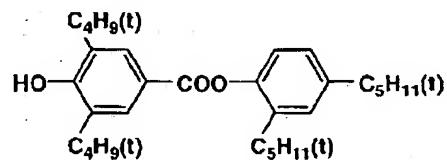
EC-1



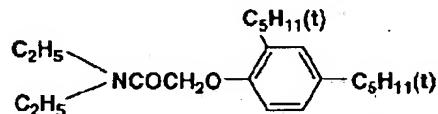
EC-2



ST-1



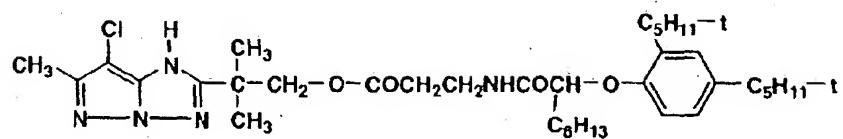
ST-2



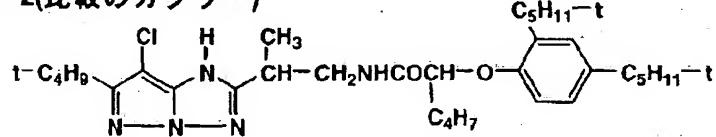
【0218】

【化66】

EM-1(比較のカブラー)



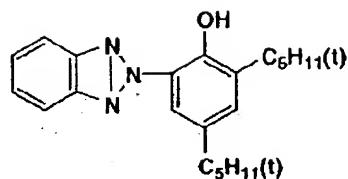
EM-2(比較のカブラー)



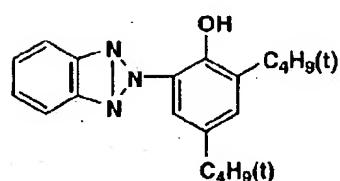
【0219】

【化67】

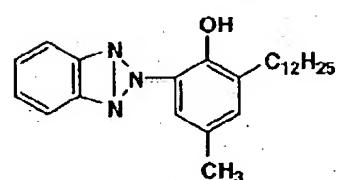
UV-1



UV-2



UV-3



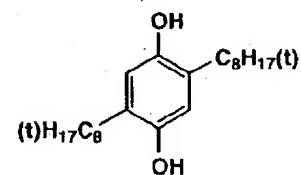
DOP ジオクチルフタレート

DNP ジノニルフタレート

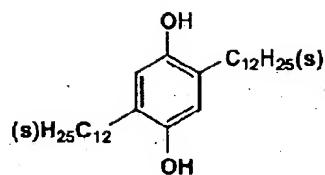
DIDP ジイソデシルフタレート

PVP ポリビニルピロリドン

HQ-1



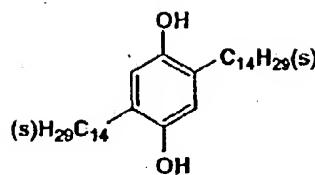
HQ-2



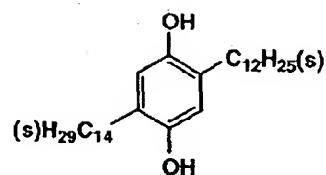
【0220】

【化68】

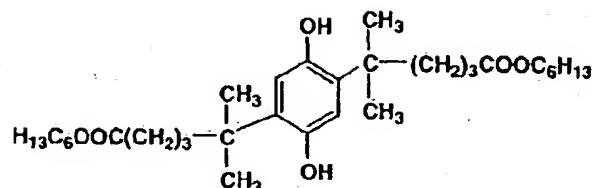
HQ-3



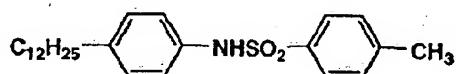
HQ-4



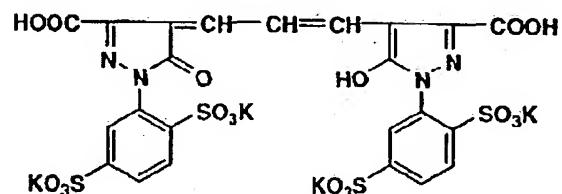
HQ-5



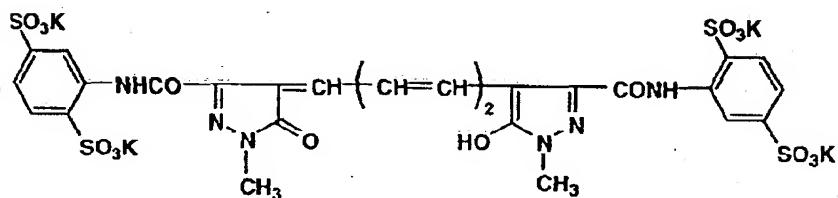
HBS-1



AIM-1



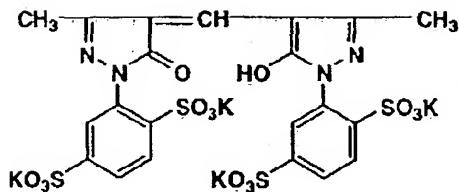
AIC-1



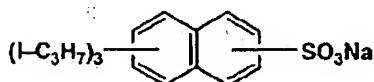
[0221]

[化69]

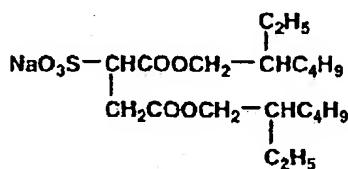
AIY-1



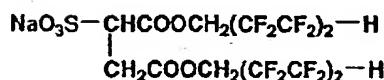
SU-1



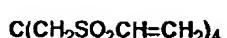
SU-2



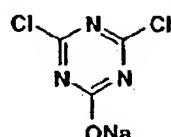
SU-3



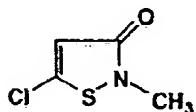
HH-1



HH-2



F-1



【0222】第1層、第3層、第5層に使用したハロゲン化銀乳剤は以下の通りである。尚、各乳剤で使用した

青感性ハロゲン化銀乳剤 (Em-B)

平均粒径0.85μm、変動係数=0.07、塩化銀含有率99.5モル%の
単分散立方体塩臭化銀乳剤

チオ硫酸ナトリウム 0.8mg/モルAgX

塩化金酸 0.5mg/モルAgX

安定剤 STAB-1 6×10^{-4} モル/モルAgX

増感色素 BS-1 4×10^{-4} モル/モルAgX

増感色素 BS-2 1×10^{-4} モル/モルAgX

緑感性ハロゲン化銀乳剤 (Em-G)

平均粒径0.43μm、変動係数=0.08、塩化銀含有率99.5モル%の

化学増感剤、安定剤及び増感色素も以下に示す。

【0223】

单分散立方体塩臭化銀乳剤

チオ硫酸ナトリウム	1. 5 mg / モルAg X
塩化金酸	1. 0 mg / モルAg X
安定剤 STAB-1	6×10^{-4} モル / モルAg X
増感色素 GS-1	4×10^{-4} モル / モルAg X

赤感性ハロゲン化銀乳剤 (Em-R)

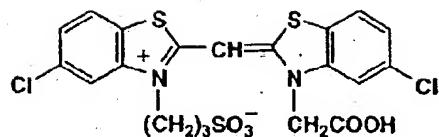
平均粒径 0.50 μ m、変動係数 = 0.08、塩化銀含有率 99.5 モル% の
单分散立方体塩臭化銀乳剤

チオ硫酸ナトリウム	1. 8 mg / モルAg X
塩化金酸	2. 0 mg / モルAg X
安定剤 STAB-1	6×10^{-4} モル / モルAg X
増感色素 RS-1	1×10^{-4} モル / モルAg X

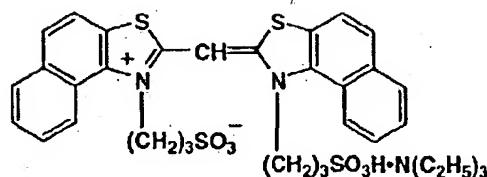
【0224】

【化70】

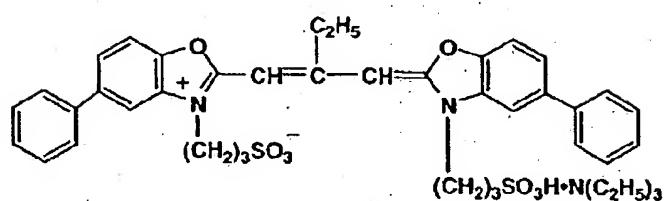
BS-1



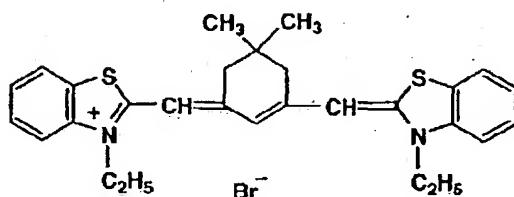
BS-2



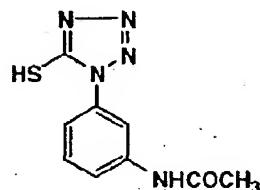
GS-1



RS-1



STAB-1



【0225】次に試料100の第3層のマゼンタカプラーフィルム-1を、マゼンタカプラーフィルム-1の添加量と等モルの下記表3に示す本発明のマゼンタカプラーフィルムに替えた以外は試料100と同様にして試料101～110を作製した。

【0226】このようにして作製した各試料を、常法に従って緑色光によってウェッジ露光後、下記の処理工程に従って処理を行った。

【0227】

処理工程	温 度	時 間
発色現像	35.0±0.3°C	45秒
漂白定着	35.0±0.5°C	45秒
安定化	30～34°C	90秒
乾 燥	60～80°C	60秒

各処理液の組成を以下に示す。尚、各処理液の補充量は
カラー写真感光材料1m²当たり80mlである。

発色現像液	タンク液	補充液
純水	800ml	800ml
トリエタノールアミン	10g	18g
N, N-ジエチルヒドロキシルアミン	5g	9g
塩化カリウム	2.4g	-
1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸	1.0g	1.8g
N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチル-3-メチル -4-アミノアニリン硫酸塩	5.4g	8.2g
蛍光増白剤(4, 4'-ジアミノスチルベンジスルホン酸誘導体)	1.0g	1.8g
炭酸カリウム	27g	27g

水を加えて全量を1000mlとし、タンク液において
はpHを10.10に、補充液においてはpHを10.

【0229】

漂白定着液(タンク液と補充液は同一)	
エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウム二水塩	60g
エチレンジアミン四酢酸	3g
チオ硫酸アンモニウム(70%水溶液)	100ml
亜硫酸アンモニウム(40%水溶液)	27.5ml

水を加えて全量を1000mlとし、炭酸カリウムまたは
は冰酢酸でpHを5.7に調整する。

安定化液(タンク液と補充液は同一)	
5-クロル-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン	1.0g
エチレングリコール	1.0g
1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸	2.0g
エチレンジアミン四酢酸	1.0g
水酸化アンモニウム(20%水溶液)	3.0g
蛍光増白剤(4, 4'-ジアミノスチルベンジスルホン酸誘導体)	1.5g

水を加えて全量を1000mlとし、硫酸または水酸化
カリウムでpHを7.0に調整する。

【0231】連続処理後の試料を用いて以下の評価を行
った。

《Dmax》最大発色濃度を測定した。

【0232】《耐光性》得られた試料をキセノンフェー
ドメータで10日間照射し、初濃度1.0における色
画像の残存率(%)を求めた。

【0233】また、試料101~110の反射分光吸
スペクトルを測定し、分光吸収特性λmax及び△λ

_{0.2}を評価した。

【0234】《λmax》反射光学濃度1.0における
ウエッジの極大吸収波長を表す。

【0235】《△λ_{0.2}》反射光学濃度1.0のウエ
ッジにおける吸収度0.2を与える極大吸収波長よりも
長波長側の波長と極大波長との差(λmaxの吸光度を
1.0とする。この値が小さいほど吸収がシャープであ
る。)を表す。これらの結果を表3に示す。

【0236】

【表3】

試料 No.	第3層のマゼンタカプラー	D _{max}	耐光性 残存率(%)	λ _{max} (nm)	△λ _{1.2} (nm)
100(比較)	EW-1	2.20	62	545	90
101(比較)	EW-2	1.60	72	545	88
102(本発明)	M-1-1	2.41	75	545	84
103(本発明)	M-2-2	2.43	74	545	85
104(本発明)	M-3-4	2.53	76	546	85
105(本発明)	M-4-6	2.45	75	546	84
106(本発明)	M-5-10	2.55	74	547	80
107(本発明)	M-6-4	2.51	80	547	81
108(本発明)	M-7-4	2.50	80	547	81
109(本発明)	M-8-1	2.58	79	545	81
110(本発明)	M-9-3	2.44	75	545	80

【0237】表3から明らかなように、本発明の試料102～110は比較の試料100、101と比較して発色性、耐光性双方に優れていることが分かる。更に本発明の試料102～110は比較の試料100、101と比較して△λ_{1.2}の値が減少し（吸収がシャープになって）、色再現性が向上していることが明かである。

【0238】実施例2

試料100の第3層中のマゼンタカプラー及び色素画像安定化剤を、下記表4に示す添加量のマゼンタカプラー及び色素画像安定化剤の組み合わせに替え、更に第3層中のDNPを当質量のオレイルアルコール及びジブチルフタレートの混合物（質量比=1:1）に替えた以外は試料100と同様にして試料200～210を作製した。

【0239】このようにして作製した各試料を、常法に従って緑色光によってウエッジ露光後、実施例1と同様の処理工程に従って処理を行った。

【0240】連続処理後の各試料を用いて、実施例1と同様の評価を行った。

《D_{max}》最大発色濃度を測定した。

【0241】《耐光性》得られた試料をキセノンフェードメータで15日間照射し、初濃度1.0における色素画像の残存率(%)を求めた。

【0242】また、試料200～210の反射分光吸収スペクトルを測定し、分光吸収特性λ_{max}及び△λ_{1.2}を評価した。

【0243】《λ_{max}》反射光学濃度1.0におけるウエッジの極大吸収波長を表す。

【0244】《△λ_{1.2}》反射光学濃度1.0のウエッジにおける吸収度0.2を与える極大吸収波長よりも長波長側の波長と極大波長との差（λ_{max}の吸光度を1.0とする。この値が小さいほど吸収がシャープである。）を表す。

【0245】これらの結果を表4に示す。尚、表4中の*はミリモル/m²を表す。

【0246】

【表4】

試料 No.	第3層のマゼンタカプラー	第3層中の色素画像安定剤	D _{max}	耐光性 残存率(%)	λ _{max} (nm)	△λ _{1.2} (nm)
200(比較)	EW-1(0.75)*	II _s -2 (0.3750+II _s -1(1.5))	2.20	66	544	85
201(比較)	EW-2	同上	2.10	71	544	88
202(本発明)	M-1-3	同上	2.23	85	544	79
203(本発明)	M-2-10	同上	2.28	86	544	78
204(本発明)	M-3-3	同上	2.31	87	545	77
205(本発明)	M-4-8	同上	2.30	85	545	79
206(本発明)	M-5-9	同上	2.36	88	544	77
207(本発明)	M-6-5	同上	2.34	85	544	78
208(本発明)	M-7-2	同上	2.33	84	544	78
209(本発明)	M-8-5	同上	2.37	86	544	77
210(本発明)	M-9-4	同上	2.32	86	544	76

【0247】表4から、本発明の試料202～210は比較の試料200、201と比較して発色性、耐光性双方に優れていることが分かる。更に本発明の試料202～210は比較の試料200、201と比較して△λ_{1.2}の値が減少し（吸収がシャープになって）、色再現

性が向上していることが明かである。

【0248】

【発明の効果】本発明により、色再現性、発色性に優れ、しかもマゼンタ色素画像の光堅牢性が著しく改良されたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することが

(56) 01-183785 (P 2001-18058

出来た。